

Материалы XI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

Институт автоматизации и электрометрии СО РАН

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

Новосибирск, Академгородок, 16 – 19 августа 2011 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Попов В.И. Приветствие генерального директора ООО «ВМК-Оптоэлектроника»....	5
Карпов Ю.А. Современные проблемы аналитического контроля в металлургии.....	6
Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности.....	8
Дворкин В.И. Новое в метрологии и обеспечении качества химического анализа.....	19
Болдырев И.В. Аккредитация лабораторий. Вопросы признания результатов испытаний.....	23
Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов.....	24
Заксас Н.П. Двухструйный дуговой плазматрон как источник возбуждения спектров для анализа порошковых проб разной природы.....	33
Сапрыкин А.И. Технические характеристики и использование основных источников возбуждения излучения для атомно-эмиссионного спектрального анализа (обзор).....	37
Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Веряскин А.Ф. Возможности и перспективы кинетического спектрального метода для изучения распределения благородных металлов в горных породах и рудах.....	39
Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е. Сцинтилляционный дуговой атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением.....	45
Селюнин Д.О., Бабин С.А., Лабусов В.А. Высокоскоростные анализаторы МАЭС с интерфейсом Gigabit Ethernet.....	51
Боровиков В.М., Петроченко Д.В., Путьмаков А.Н., Селюнин Д.О. Универсальный генератор «Везувий-3» и его аналитические возможности.....	55
Путьмаков А.Н., Попков В.А., Печуркин В.И., Селюнин Д.О. Универсальный спектроаналитический штатив «Кристалл».....	60
Заксас Н.П., Веряскин А.Ф., Саушкин М.С., Лабусов В.А. Двухструйный дуговой плазматрон: сравнение плазм с разными длинами струй.....	64
Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа.....	68
Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Строков И.И., Гаранин В.Г. Программа видеоконтроля процесса атомно-эмиссионного анализа.....	70
Отмахов В.И., Петрова Е.В., Колобова К.Н., Аношкина Ю.В. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе.....	74
Смолин Д.В., Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Кузнецов С.Н. Комплекс для спектрального микроанализа с двухимпульсным лазерным источником возбуждения атомно-эмиссионных спектров.....	79
Зарубин И.А., Гаранин В.Г., Лабусов В.А. Применение малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном анализе.....	85

Аюпов Б.М., Шаяпов В.Р. Использование спектрометра «Колибри-2» для исследования твердых тел.....	90
Шаяпов В.Р., Рогов А.Б., Румянцев Ю.М. Изучение химического состава плазмы в процессах получения тонких пленок и покрытий с применением спектрометра «Колибри-2».....	91
Кохановский А.Э. Применение многоканального анализатора МАЭС для идентификации марок резиновых смесей готовых резинотехнических изделий.....	93
Петров А.М., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Исследование неопределенности результата анализа цветных и редких металлов дуговым атомно-эмиссионным методом с МАЭС.....	96
Самопляс В.Н., Гаврилюков Н.Н. Применение модернизированного ДФС-51 с анализатором МАЭС в качестве многоосновного спектрометра.....	97
Ращенко В.М., Гаранин В.Г. Спектроаналитические генераторы «Шаровая молния».....	103
Климов С.В., Хабибуллина А.Р. Использование спектроаналитического генератора «Шаровая молния-250» при анализе борсодержащих сплавов и лигатур... ..	105
Матвеева А.Г., Гапеева С.И. Применение многоканального анализатора спектров МАЭС и программы обработки измерений «Атом» для совершенствования анализа литиевых соединений.....	107
Ващенко П.В., Лабусов В.А., Пак А.С. Восстановление распределения интенсивности излучения на поверхности многоэлементного твердотельного детектора.....	109
Сергиенко Д.А., Сергиенко Н.Д., Березиков Н.А., Саханская И.Н. Изготовление ГСО состава серебра и золота на ОАО «ЕзОЦМ».....	111
Кирияню В.Г., Радченко Е.О., Мальцев А.В., Путьмаков А.Н. Опыт анализа аффинированного и лигатурного золота на ОАО «НАЗ».....	116
Гаранин В.Г., Зарубин И.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Саушкин М.В. Определение состава металлов и сплавов на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт».....	121
Горбунова А.В., Ситникова Н.В., Ощепкова Е.В. Опыт применения глобульной дуги при анализе нержавеющей стали на предприятии ОАО «ИЭМЗ «Купол».....	125
Пелевина Н.Г., Василенко Л.И. Новые возможности анализа продуктов свинцово-цинкового производства с применением атомно-эмиссионного комплекса «Гранд».....	129
Сарычева Н.А., Кондрашева М.Е. Модернизация вакуумного эмиссионного спектрометра Polyvac E983 (Hilger Analytical) с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС. Спектральный анализ чугуна.....	131
Минаева В.И., Свистулин В.Н., Литвиновская Н.М., Лубяной Д.А. Опыт применения МАЭС с программным обеспечением «Атом» и генератора «ШМ-25» в химико-аналитической лаборатории ОАО «Кузнецкие ферросплавы».....	138
Путьмаков А.Н. О разработке методик для современного атомно-эмиссионного спектрального анализа с МАЭС.....	140

ПРИВЕТСТВИЕ ГЕНЕРАЛЬНОГО ДИРЕКТОРА ООО «ВМК-ОПТОЭЛЕКТРОНИКА»

Дорогие коллеги!

Время проведения XI симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» совпало с 20-летием создания предприятия «ВМК-Оптоэлектроника». В такие юбилейные даты невольно вспоминаешь, как проходило рождение и развитие предприятия до настоящего совершеннолетия.

В 1991 году в академической среде родился «ребенок». С самого рождения малыш тянулся к конструированию, изготавливал различные кубики, такие как: «МАЭС», «Везувий», «Шаровая молния», «Поток», «Глобула», «Гранд».

Взрослые с интересом наблюдали за первыми шагами малыша и поддерживали его. Они с удивлением обнаружили, что кубики можно применять не только в игре, но и в работе, при этом не нужно было перестраивать пробоподготовку.

Взрослые стали доверять ему сломанные аппараты для починки.

Ребенок рано проявил коммерческие способности, заработал первые деньги и принялся из кубиков складывать башенки и машинки - комплексы приборов для атомно-эмиссионного анализа на основе многоканальных спектрометров «Гранд», «Колибри», «Экспресс».

За время его роста в стране прошло два кризиса с дефолтом, но он, кажется, этого не заметил, только машинки стали принимать законченную форму аналитического оборудования, имеющего определенное назначение. Так год за годом к 20 годам юноша уже установил свои игрушки в 300 предприятиях, и перешел в область действия «закона больших чисел», когда поставленное оборудование уже само является рекламой и позволяет надеяться на постоянный поток заказов. Несомненно, развитие «ВМК-Оптоэлектроника» тесно связано с реальной экономикой предприятий России. К тому же общение с широким кругом потребителей значительно расширяет спектр приборов, планируемых нами к производству. Отлаженный механизм от конструирования до производства позволяет нам за кратчайшие сроки создавать приборы для решения новых задач, которые встают перед производством.

Выражаем надежду на то, что XI Симпозиум даст очередной импульс в развитии предприятия «ВМК-Оптоэлектроника» и наша работа принесет еще большую пользу предприятиям России и СНГ.

Искренне Ваш,
В.И. Попов



СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ В МЕТАЛЛУРГИИ

Ю.А. Карпов

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

В 2011 году исполнилось 20 лет со дня основания “ВМК-Оптоэлектроника”, одного из лидеров отечественного аналитического приборостроения. Значительная часть самых успешных разработок этой компании связана с работой металлургического комплекса страны. Гарантом качества материалов металлургического производства является аналитический контроль. Настоящий доклад посвящен современным аспектам развития этой сферы деятельности.

Металлургическая отрасль характеризуется чрезвычайным разнообразием своей продукции. Прежде всего, следует отметить деление этой продукции на черные и цветные металлы. Аналитическое обеспечение черной металлургии отличается относительным консерватизмом – лаборатории комплектуются небольшим набором средств и методов, обладающих высокой экспрессностью и хорошими метрологическими характеристиками. Это приборы для атомно-эмиссионного анализа с источниками возбуждения в виде искры, индуктивно-связанной плазмы, рентгено-спектральные приборы и оборудование для определения газообразующих примесей. Эти приборы и методы комплектуются в виде компактных, в основном цеховых лабораторий, связанных с металлургическим производством, в первую очередь с конвертерным, и пневмопочтой для скоростной доставки пробы в лабораторию. Главная задача такой лаборатории – экспрессность: анализ должен быть проведен за 4-5 минут, чтобы успеть провести корректировку быстротекущей конвертерной плавки стали.

При контроле готовой продукции предъявляются меньшие требования к экспрессности, но большие к точности анализа. В большинстве случаев предприятия черной металлургии обеспечены стандартными образцами и нормативной документацией. То есть, можно считать, что положение с аналитическим контролем в этой отрасли относительно благополучно. Правда, это относится к производству рядовых, стереотипных сталей. В настоящее время возникают новые требования: анализ многокомпонентных высоколегированных сталей и сплавов, определение вредных микропримесей цветных металлов, входной контроль вторичного сырья, высокоточный анализ ферросплавов. Обеспечение этих работ требует создания новых методов и приборов.

Намного сложнее и хуже обстоят дела в цветной металлургии. Это связано, прежде всего, с несопоставимым с черной металлургией многообразием сырья, полупродуктов, металлов, сплавов на основе более 60 элементов Периодической таблицы. Поэтому требования по ассортименту регламентируемых компонентов и примесей во много раз выше, чем в черной металлургии, то же относится к метрологическим характеристикам аналитических методов. Поэтому перечень применяемых в цветной металлургии методов (по сравнению с черной) дополняется атомной абсорбцией, масс-спектрометрией, химическими, электрохимическими и физико-химическими методами анализа. Но главной особенностью цветной металлургии является необходимость разработки индивидуальных методик и стандартных образцов для каждого вида продукции. Поэтому проблемы оснащения новым оборудованием, создания методического и метрологического обеспечения в цветной металлургии являются очень острыми.

Важной составной частью аналитического контроля в металлургии являются организация работы в лаборатории, аккредитация, повышение квалификации кадров, межлабораторные сличения, информационное обеспечение, международные связи.

Металлургический комплекс остается одним из основных потребителей новых приборов, методик, стандартных образцов. В перспективе эти потребности будут только увеличиваться.

МНОГОКАНАЛЬНЫЕ АНАЛИЗАТОРЫ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ

В.А. Лабусов^{1,2}, В.Г. Гаранин², И.Р. Шелпакова³

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника». E-mail: labusov@vmk.ru

3 – Институт неорганической химии СО РАН

Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС) в настоящее время — один из наиболее информативных многоэлементных методов анализа. Его широко используют для контроля технологических процессов и готовой продукции на предприятиях цветной и черной металлургии, в машиностроении, в атомной, автомобильной, авиационной промышленности, в геологии, при обогащении руд полезных ископаемых, в криминалистической экспертизе и в других областях народного хозяйства. До последней четверти прошлого века типичной для АЭС была регистрация спектров на фотопластинках и с помощью фотоэлектронных умножителей (ФЭУ). Использование для регистрации многоэлементных твердотельных детекторов излучения (ТДИ) — линейных и матричных — произвело подлинную революцию в АЭС. И дело здесь не только в том, что время выполнения анализа сократилось в десятки раз. Регистрация спектров ТДИ дала возможность существенно улучшить все параметры анализа: снизить пределы обнаружения аналитов, повысить точность анализа, эффективно учитывать спектральные наложения.

В современных зарубежных и отечественных атомно-эмиссионных спектрометрах применяются охлаждаемые линейные и матричные ТДИ — приборы с зарядовой связью (ПЗС), приборы с зарядовой инжекцией (ПЗИ), фотодиодные детекторы [1]. Матричные ТДИ используются в приборах со скрещенной дисперсией — эшелле-спектрометрах, линейные — в приборах с одномерной дисперсией. Достоинство эшелле-спектрометров состоит в их малогабаритности и простоте системы регистрации (один или два матричных детектора). Длина регистрируемого спектра в спектрометрах с одномерной дисперсией требует применения сборки линейных детекторов (до нескольких десятков), однако возможность использования второй координаты (высоты входной щели) для увеличения количества регистрируемых фотонов в каждой спектральной линии и, соответственно, чувствительности анализа оправдывает технологические сложности изготовления таких сборок.

С конца прошлого века компанией «ВМК-Оптоэлектроника» проводится работа по созданию и совершенствованию линейного многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) на основе многокристальныхборок линеек фотодиодов. МАЭС нашел широкое применение в аналитических лабораториях России и стран СНГ, используется с разными источниками возбуждения излучения — дугой постоянного и переменного тока, искрой, лазером, индуктивно связанной плазмой, дуговым плазмотроном и разными спектральными приборами — призмными и дифракционными, отечественными и зарубежными. В 2001 г. он включен в Государственный реестр средств измерений РФ под № 21013-01 [2]. МАЭС непрерывно совершенствуется на основе опыта его использования в многочисленных аналитических лабораториях. В настоящей статье изложено современное состояние анализаторов МАЭС и их современные аналитические возможности.

Атомно-эмиссионные спектры, получаемые с помощью большинства существующих и создаваемых для АЭС спектральных приборов с одномерной дисперсией, обладают большой протяженностью (от 15 до 50 см и более), часто имеют неплоскую поверхность фокусировки, наблюдаются в области длин волн 160–900 нм и имеют большое количество спектральных линий шириной 20–30 мкм, высотой от 1 до 20 мм и диапазон изменения интенсивности 10^4 – 10^6 . Современный уровень решения задачи регистрации таких спектров состоит в использовании гибридных сборок из многих фотодетекторных линеек в бескорпусном (кристальном) исполнении, расположенных на монолитном термостабилизированном основании. При этом для каждого типа спектрального прибора изготавливается своя сборка, отличающаяся количеством линеек, расположенных по соответствующей поверхности фокусировки спектра.

Базовая линейка фотодиодов

Для построения гибридных сборок создана базовая линейка фотодиодов БЛПП-369 с фотоэлектрическими, геометрическими и конструктивными характеристиками, пригодными для регистрации атомно-эмиссионных спектров [3]. Линейка содержит 2612 фотодиодов с шагом размещения 12,5 мкм, высотой 1 мм, динамическим диапазоном 10^4 и выполнена в виде кремниевого кристалла длиной 33 мм. Расстояние фоточувствительной зоны до краев кристалла — 0,2 мм. С целью создания многокристальных сборок контакты

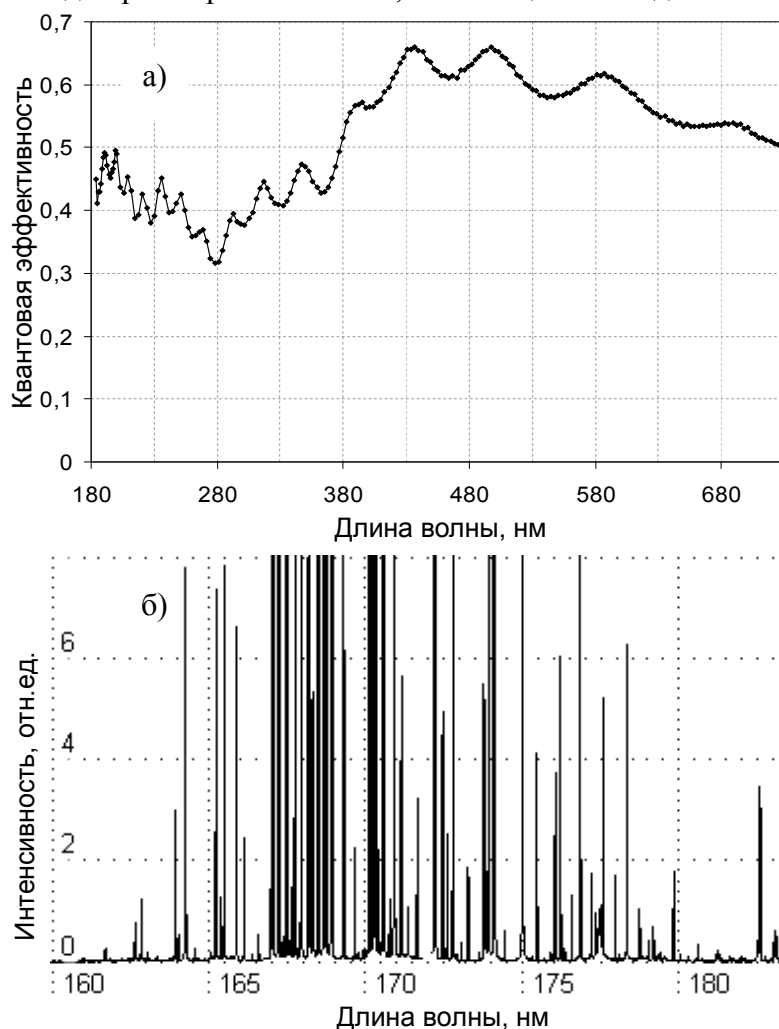


Рис.1. Чувствительность фотодиодов линейки БЛПП-369: а — зависимость квантовой эффективности от длины волны излучения, б — фрагмент атомно-эмиссионного спектра меди в области 160–182 нм, зарегистрированный линейками БЛПП-369

линейки выведены на одну сторону кристалла и соединяются с разъемами электронной платы с помощью гибких полиамидных шлейфов.

Фотодиоды линейки БЛПП-369 чувствительны к излучению в области 160 ÷ 1100 нм [4]. На рис.1.а приведен характерный график зависимости их квантовой эффективности от длины волны излучения. Видно, что линейки обладают высокой квантовой эффективностью в диапазоне длин волн от 180 до 800 нм. Достаточно высокие значения квантовой эффективности фотодиоды сохраняют вплоть до 160 нм (рис.1.б).

Созданы три модификации линейки БЛПП-369. Первая из них (БЛПП-2Б) дополнительно к основному ряду фотодиодов высотой 1 мм и шагом размещения 12,5 мкм содержит ряд фотодиодов высотой 10 мкм. Эта модификация увеличивает динамический диапазон до 10^6 добавлением двух порядков величины за счёт 100-кратной

разницы высот фотодиодов [3]. Вторая модификация — БЛПП-2В — имеет шаг размещения фотодиодов 6,25 мкм, обеспечивающий более высокую разрешающую способность при регистрации спектров. Третья модификация — БЛПП-369М4 — имеет высоту фотодиодов 4 мм, что увеличивает количество зарегистрированных фотонов в каждой спектральной линии в четыре раза.

Многокристалльные сборки линеек

Разработаны методы построения гибридных многокристалльных сборок линеек фотодиодов, в том числе сборок без «мертвых» зон, позволившие решить проблему создания линейных детекторов оптического излучения большого размера для оснащения подавляющего большинства спектральных приборов, применяемых в АЭС [5]. Бескорпусные кристаллы линеек с полиамидными шлейфами размещены на едином термостабилизированном основании. Задача стабилизации фотоэлектрических параметров фотодиодов и снижения порога их чувствительности решена за счет уменьшения и стабилизации температуры линеек с помощью микрохолодильников Пельтье. Влияние дрейфа спектральных линий на результаты анализа в этом случае практически исключено за счет автоматической коррекции температурного сдвига спектров по 2-3 реперным линиям на сборку. Сборки выполнены в герметичном корпусе с кварцевым входным окном и наполнены сухим азотом с избыточным давлением. Внутри сборок установлены датчики давления и температуры, а также энергонезависимая память для хранения информации о сборке (тип кристаллов, их количество, заводской номер и т.д.). Выводы контактов линейки фотодиодов на одну сторону кристалла и применение полиамидного шлейфа, обеспечивающего разъемное соединение с печатной платой, позволяют разместить линейки

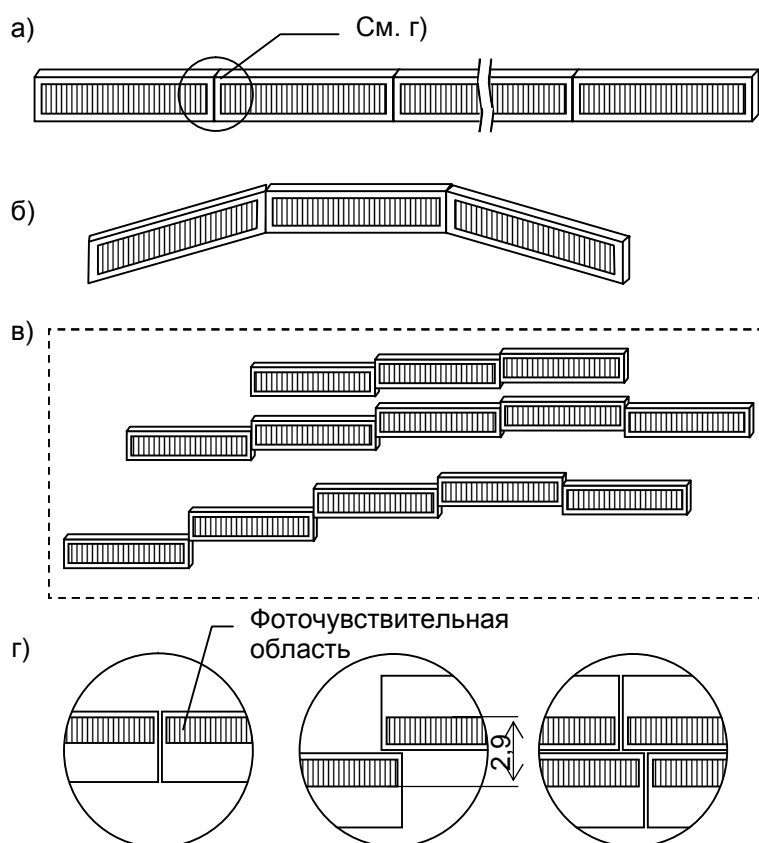


Рис.2. Основные типы многокристалльных сборок:
 а — плоские, б — вогнутые, в — многострочные,
 г — варианты стыковки кристаллов (с зазором, без зазоров, в две строки)

по поверхности фокусировки спектра различной кривизны, а также в несколько рядов.

Основные типы многокристалльных сборок линейных детекторов представлены на рис.2. Плоские сборки (рис.2.а) используются в спектрографах с плоскими фокальными поверхностями и одномерной дисперсией. В вогнутых сборках (рис.2.б) линейки расположены по линиям аппроксимации дуги отрезками, равными длине одиночного кристалла. Такие сборки предназначены для использования в квантометрах с расположенными по кругу Роуланда фокальными поверхностями и одномерной дисперсией. Многострочные сборки (рис.2.в) предназначены для регистрации спектров в спектрографах со скрещенной дисперсией. Линейки размещены в несколько рядов (строк) таким образом, чтобы обеспечить регистрацию каждого из порядков спектра. При этом

кристаллы располагаются в направлении дисперсии дифракционной решетки. Варианты стыковки кристаллов линеек в многокристалльных сборках показаны на рис.2.г.

Параметры многокристалльных сборок для различных спектральных приборов приведены в таблице 1. Видно, что радиус поверхности установки кристаллов в сборках изменяется от вогнутого +375 мм до выпуклого –872 мм, а количество кристаллов — от 1 до 28. Кроме того, из таблицы следует (последний столбец), что для регистрации атомно-эмиссионных спектров можно применять более одной сборки с различным количеством кристаллов. Например, в спектральном приборе ДФС-36 используются две 12-линейчатые и одна 8-линейчатая сборки. Длина светочувствительной зоны сборки достигает 46 см, а количество фотодиодов — 73000.

Таблица 1. Параметры спектральных приборов и их многокристалльных сборок

Оптическая система спектрального прибора	Наименование спектрального прибора	Обратная линейная дисперсия, нм/мм	Рабочий спектральный диапазон, нм	Радиус многокристалльной сборки, мм	Количество линеек в сборках с зазорами и без зазоров **
Призменная	ИСП-28, ИСП-30	0,4÷30	210÷600	—	5
Черни-Тёрнера (с плоской дифракционной решёткой)	ДФС-8	0,3; 0,6	190÷1000	—	5
	ДФС-13	0,1; 0,2; 0,4	190÷1000	—	8
	PGS-2	0,74	190÷1000	—	9
Пашена-Рунге (с вогнутой дифракционной решёткой)	МФС-4,6,7,8	0,55	190÷410	+500	12
	МФС-3,5	0,83	190÷500	+500	12
	ДФС-10М	0,41	200÷700	+1000	12+1
	ДФС-36	0,26	200÷500	+1000	2×12+8
	ДФС-41	0,55	175÷380	+500	12
	ДФС-51	0,41	170÷340	+500	12
	ДФС-458С	0,52	230÷350	+520	10
			(190÷370)*		
	ДФС-44	0,27; 0,36	200÷350; 340÷550	+750	12+8
	Гранд	0,4	190÷350; 385÷470	+500	12+8
	Гранд-Эксперт	0,4	169÷700	+500	14+10
	Экспресс	0,55	190÷367; 390÷545	+520	2×10
	SpectroLab	0,35	170÷500	+375	5+12
	Polyvac	0,5	175÷450	+375	12
	Atomcomp/ICAP	0,55	175÷450	+375	12
	Baird HA12	0,6	210÷450	+500	12
Со скрещенной дисперсией	СТЭ-1	0,38	220÷270	-872	13
			(208÷272)*		
		0,47	252÷337		
			(272÷355)*		
		0,64	336÷450		
			(380÷445)*		

* – рабочий спектральный диапазон, если он изменяется при установке МАЭС

** – в двухстрочных сборках количество линеек удваивается.

Многоканальные анализаторы эмиссионных спектров

Структура МАЭС приведена на рис.3 [6]. Анализатор включает в себя многокристалльную сборку, блок электронной регистрации, блок питания и компьютер. Изображение спектра, получаемое на выходе спектрального прибора, формируется на фоточувствительной поверхности многокристалльной сборки. Фотодиоды линеек в многокристалльных сборках регистрируют спектр одновременно. Полученные сигналы с помощью 16-разрядного АЦП преобразуются в цифровые значения, которые передаются в компьютер и подвергаются дальнейшей обработке как зарегистрированный спектр. Измерение интенсивностей спектральных линий проводится в единицах условной шкалы (%) и предусматривает интегрирование фотооткликов нескольких фотодиодов, находящихся в зоне спектральной линии, с вычитанием интенсивности фона в их окрестности.

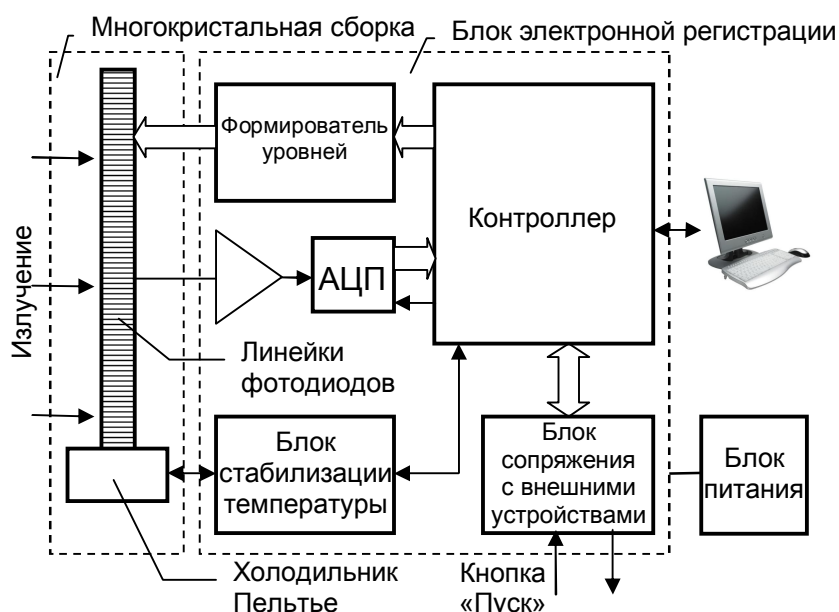


Рис.3. Структурная схема анализатора МАЭС

погрешность измерения интенсивности спектральных линий. Нелинейность зависимости фотоотклика Y от количества падающих на фотодиод фотонов (за время экспозиции) X характеризуется относительным отклонением этой зависимости от прямой:

$$\Delta Y(X) = \frac{Y(X) - \beta X}{Y(X)} \cdot 100\%, \text{ где } \beta \text{ — константа, выбираемая из условия минимума}$$

максимального значения функции $|\Delta Y(X)|$. Структура линеек фотодиодов БЛПП-369 позволяет электронным способом в отсутствии излучения получить соотношение между значением выходного сигнала и напряжением на входе схемы измерения, т.е. осуществить её калибровку в автоматическом режиме [7]. Остаточная нелинейность измерительных каналов не превышает 0,5 %.

Разработан высокоскоростной вариант МАЭС, обеспечивающий регистрацию последовательности из нескольких тысяч спектров со временем экспозиции до 1 мс в процессе возбуждения излучения пробы [8]. Структурная схема нового анализатора отличается от приведённой на рис.3 параллельным считыванием сигналов с линеек.

В таблице 2 приведены значения достигнутых характеристик МАЭС, из которых следует, что по объёму и качеству получаемой информации созданный прибор удовлетворяет требованиям, предъявляемым к современным системам регистрации атомно-эмиссионных спектров.

Программное обеспечение

Работа МАЭС осуществляется под управлением программного обеспечения (ПО) «Атом» [9], работающего в среде Microsoft Windows XP/7. Графический оконный интерфейс, свободный диалоговый режим работы, реализация практически всех известных алгоритмов обработки спектральных данных, а также возможность решения большинства задач количественного, полуколичественного и качественного АЭС анализа с использованием справочной информации (баз данных по спектральным линиям, сплавам, нормативам и образцам сравнения) обеспечили анализатору МАЭС заслуженное признание и разнообразное применение.

Программа «Атом» считает зарегистрированный МАЭС участок спектра основным информационным элементом наряду с заданными для расчетов спектральными линиями. Каждому спектру присваивается индивидуальная формула профилирования — зависимости длины волны от номера фотодиода. В программу встроен автоматизированный модуль выполнения профилирования для всех типов спектрометров — призматических и дифракционных.

Измерительный канал МАЭС — совокупность взаимосвязанных элементов его фотоэлектронной системы, обеспечивающая преобразование интенсивности входного излучения, падающего на один фотодиод, в выходной электрический сигнал, преобразованный в цифровую форму. Реально наблюдаемая зависимость выходного сигнала от интенсивности излучения является нелинейной и индивидуальной для каждого измерительного канала, что может увеличивать

Таблица 2. Характеристики анализаторов МАЭС

№	Наименование характеристики	Значение
1.	Рабочий спектральный диапазон, нм	160 ÷ 1100
2.	Количество измерительных каналов	2612 ÷ 72000
3.	Размер входного окна измерительного канала – $\Delta x \times \Delta y$, мкм ²	12,5×1000
4.	Длина регистрируемого спектра, см	3 ÷ 46
5.	Тип многокристальной сборки линеек фотодиодов	Плоские, по дуге, многострочные
6.	Диапазон установки рабочей температуры кристаллов линеек, °С	-5 ÷ +20
7.	Погрешность стабилизации рабочей температуры кристаллов линеек, °С	0,04
8.	Время экспозиции, мс	1 ÷ 10000
9.	Среднее квадратическое отклонение выходных сигналов измерительных каналов, не более, %	0,008
10.	Нелинейность фотоотклика измерительных каналов, не более, %	0,5
11.	Динамический диапазон выходных сигналов измерительных каналов	10 ⁴
12.	Дрейф выходных сигналов измерительных каналов в течение 1 ч, не более, %	0,01
13.	Диапазон измерения интенсивности спектральных линий, единиц условной шкалы, %	0.03 ÷ 100
14.	Абсолютная погрешность измерения интенсивности при интенсивности спектральной линии меньшей 1 %, не более, %	0,03
15.	Относительная погрешность измерения интенсивности при интенсивности спектральной линии большей 1 %, не более, %	3

Вычисление интенсивностей аналитических линий возможно несколькими способами: интегрированием сигналов фотодиодов, аппроксимацией функцией Гаусса и др. После расчета интенсивностей спектральных линий строятся градуировочные зависимости и вычисляются концентрации аналитов. По окончании вычислений данные выводятся на экран в табличной форме, сохраняются в базе данных и в памяти компьютера.

ПО «Атом» обеспечивает:

- управление всеми приборами комплекса АЭС, выбор параметров и синхронизацию включения внешних устройств;
- отображение спектров в любом масштабе (обзор всего спектра, участка спектра, отдельной линии), совмещение изображений нескольких спектров для визуального сравнения, отображение градуировочных графиков и таблиц результатов;
- расчет параметров и статистическую обработку градуировочных графиков;
- математический учет взаимного влияния элементов;
- последующую многократную обработку сохраненных данных с добавлением новых аналитических линий и изменением параметров вычислений;
- исследование изменения интенсивности линий в течение времени экспозиции, снижение пределов обнаружения элементов за счет учета их фракционного поступления в плазму разряда;
- автоматическую коррекцию температурного дрейфа спектра в процессе анализа;
- доступ к базам данных: спектральных линий элементов таблицы Менделеева, состава сплавов, стандартных образцов и результатов анализа;

- возможность передачи данных в стандартные программы типа Excel, а также в базы данных предприятий потребителей;
- контроль аналитической деятельности, построение карт Шухарта;
- автоматизацию процесса поверки МАЭС;
- операции со спектрами (сложение, вычитание, умножение на коэффициент).

Кроме того, используя полученные для аналитических линий результаты, программа позволяет решать ряд вспомогательных задач:

- определять марку/тип материала пробы в соответствии с заданными критериями;
- использовать нормативы методик для контроля сходимости;
- вычислять суммы концентраций заданных групп элементов;
- расширять диапазон определяемых концентраций путем объединения результатов нескольких линий одного элемента;

Производительность современных компьютеров настолько возросла, что появилась возможность полностью записывать поведение спектральной линии во время экспозиции. В методиках, основанных на испарении проб из кратера графитового электрода, можно использовать деление примесей на легко-, средне- и труднолетучие путем указания индивидуального времени регистрации для каждого элемента и, таким образом, снизить пределы обнаружения элементов. В методиках с непрерывной подачей порошковых проб (просыпка, плазматрон) время пролета частицы через зону возбуждения излучения характеризуется значениями 2-5 мс. При общем времени экспозиции 15-20 с возможно записать и обработать до 10000 фрагментов спектров, содержащих линии аналитов, с экспозицией 1-4 мс. Наблюдая и учитывая только «вспышки» спектральных линий, можно получить снижение пределов обнаружения до 100 раз [10] относительно обычного способа регистрации спектров с усреднением по времени.

ПО «Атом» соответствует современным требованиям к построению программных продуктов и позволяет в полной мере использовать достижения в области АЭС. Применяемые в программе алгоритмы вычислений обеспечивают высокое качество результатов анализа, они получили высокую оценку как пользователей МАЭС, так и экспертов различных ведомств. Программа постоянно совершенствуется и дополняется новыми функциями, которые активно применяются в спектральных лабораториях для повышения качества результатов и уровня автоматизации АЭС анализа.

ПО «Атом» имеет свидетельство об официальной регистрации программы № 2004611127 в Реестре программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам РФ.

Спектрометры с регистрацией и обработкой спектров МАЭС

Спектрометры с МАЭС создавались на основе существующих или новых спектральных приборов [11]. В первом случае в состав спектрального прибора, имеющегося в аналитической лаборатории, вместо традиционной системы регистрации спектров на основе фотопластинок или ФЭУ устанавливался МАЭС с последующей частичной оптимизацией оптической системы и конструкции прибора. Во втором случае оптическая система многоканального спектрометра и многокристальная сборка анализатора проектировались одновременно с полной оптимизацией их характеристик. Сведения о спектральных приборах с МАЭС приведены в таблице 1.

В ряде случаев удаётся расширить рабочий спектральный диапазон существующих спектральных приборов, увеличить их разрешающую способность и светосилу, а также снизить уровень фона [11,12]. Улучшение характеристик достигается благодаря более широкому диапазону спектральной чувствительности МАЭС (160 – 1100 нм) в сравнении с фотопластинками и ФЭУ, возможности расположения линеек фотодиодов по криволинейной поверхности, компактности применяемыхборок и другим факторам. В результате ввода и визуализации спектров в реальном времени (от 10 до 1000 спектров в секунду) можно оперативно проводить юстировку оптической системы спектрального

прибора без использования дополнительного оборудования. Путём удаления корректирующих линз, используемых для получения плоской фокальной поверхности спектра на выходе оптических систем спектрографов ДФС-458С, рабочий спектральный диапазон расширен до 192-370 нм для УФ решётки (раньше 230-350 нм), в 2 раза увеличена разрешающая способность на краях диапазона и существенно снижен уровень фона в спектре [13]. За счёт установки на выходе спектрографов ДФС-8, 13 и PGS-2 специальной цилиндрической линзы на порядок величины увеличена интенсивность спектральных линий. Путём небольшого изменения переднего отрезка и угла падения излучения на вогнутую дифракционную решётку квантометров МФС-3, 4, 5, 6, 7, 8 расширен рабочий спектральный диапазон в 1,5 раза.

Примером нового спектрального прибора, построенного с учетом параметров МАЭС, является стационарный светосильный многоканальный спектрометр высокого разрешения «Гранд» [11,14]. Он создан по оптической схеме Пашена-Рунге на основе отражательной нарезной неклассической вогнутой дифракционной решётки и двух многокристалльных сборок с 12 и 8 линейками фотодиодов, установленных по дуге с радиусом 500 мм. Спектрометр рассчитан для работы в диапазоне 190-470 нм.

Использование МАЭС в качестве системы регистрации спектров даёт возможность корректного сравнения таких характеристик спектральных приборов, как спектральный диапазон и разрешение. Известно, что ширина спектральных линий атомно-эмиссионных спектров, возбуждаемых в электрической дуге, составляет 0,001-0,002 нм [15], что существенно меньше пределов разрешения спектральных приборов, применяемых в АЭС.

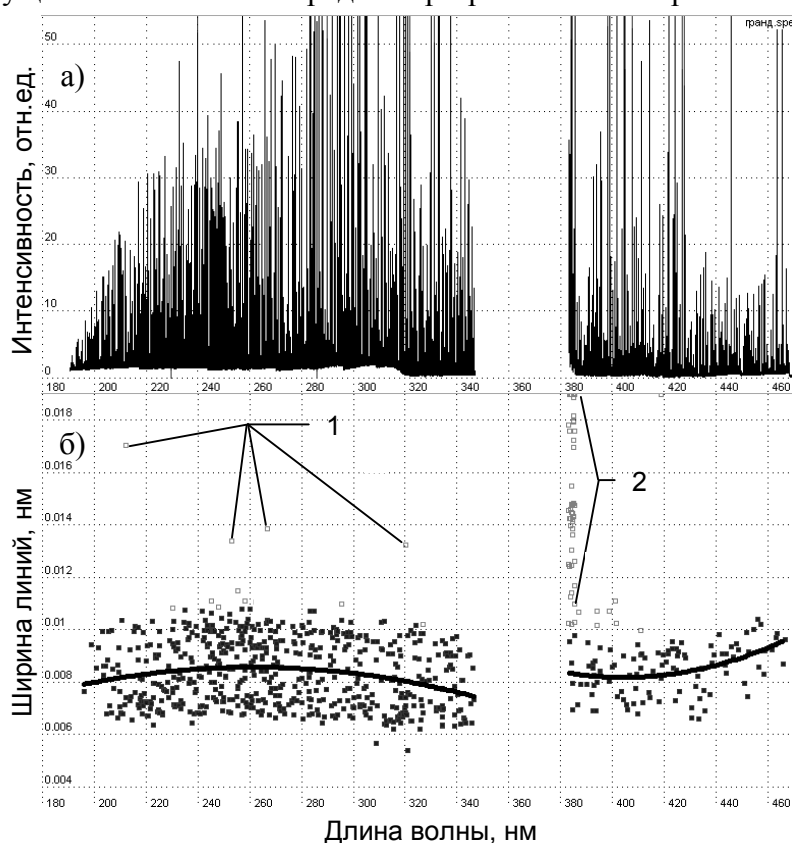


Рис.4. Обзорный спектр металлического вольфрама (а) и ширина его спектральных линий на полувысоте (б): 1 – двойные (неразрешённые) линии, 2 – молекулярные линии. Спектрометр «Гранд»

рованы степенным полиномом второй степени методом наименьших квадратов.

По совокупности параметров (спектральному диапазону, разрешению, светосиле, количеству измерительных каналов, весу и габаритам) спектрометр «Гранд» превосходит

Поэтому ширина спектральных линий, зарегистрированных такими приборами, определяется их разрешением.

Программа «Атом» обеспечивает оценку спектрального разрешения, характеризуемого шириной спектральной линии на полувысоте, в реальном времени. Спектр вольфрама, полученный с помощью спектрометра «Гранд» при использовании дугового источника возбуждения спектров, приведён на рис.4.а. На рис.4.б показана зависимость ширины спектральных линий на полувысоте от длины волны. Видно, что значения ширины линий лежат в пределах $0,006 \div 0,011$ нм. Разброс значений связан с разным положением спектральных линий относительно фотодиодов. Они аппроксими-

существующие аналоги. На рис.5 для сравнения приведены зависимости спектрального разрешения от длины волны для некоторых многоканальных спектрометров, построенных путём оснащения существующих спектральных приборов анализаторами МАЭС и используемых в АЭС анализе. Зависимости спектрального разрешения от длины волны (аппроксимирующие кривые) строились таким же методом, как на рис.4.б. Из рис.5 видно, что «Гранд» по разрешению до 1,5 раз уступает ДФС-8 и ДФС-13, но превосходит их по величине спектрального диапазона в 3-5 раз. Близким с «Гранд» по разрешению и диапазону является ДФС-36, который существенно уступает ему по светосиле, весу и габаритным характеристикам. По спектральному разрешению спектрометр «Гранд» сопоставим с современными эшелле-спектрометрами.

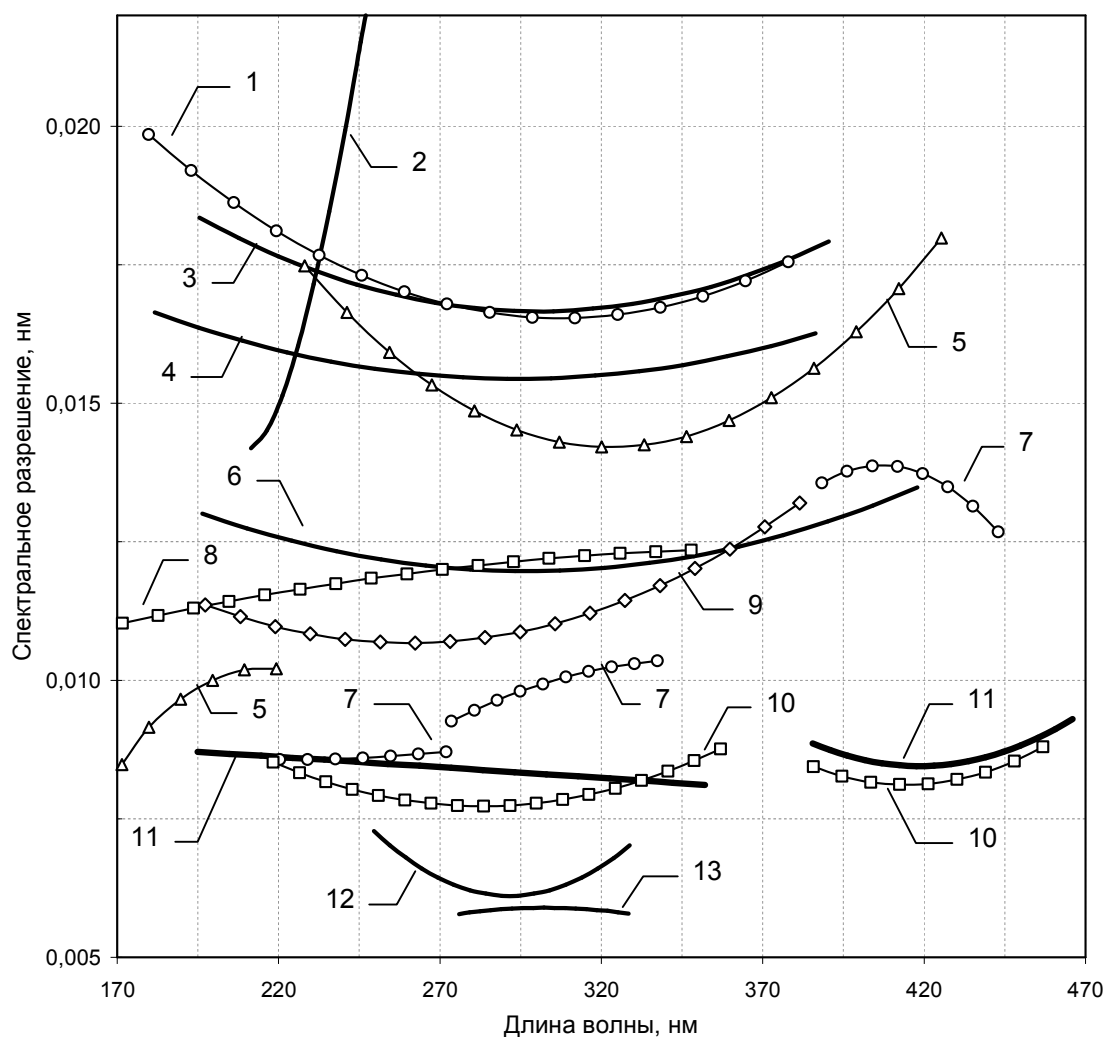


Рис.5. Зависимость спектрального разрешения многоканальных спектрометров от длины волны: 1 – Atomcomp/ICAP; 2 – ИСП-30; 3 – PGS-2, 4 – Polvac; 5 – SpectroLab; 6 – МФС-8; 7 – СТЭ-1; 8 – ДФС-51; 9 – ДФС-458С; 10 – ДФС-36; 11 – Гранд; 12 – ДФС-8 (1200 штр/мм); 13 – ДФС-13 (1200 штр/мм)

Аналитические возможности спектрометров с МАЭС

Извлечение информации из спектров, регистрируемых МАЭС, открывает широкие возможности количественного спектрального анализа. Среди этих возможностей — широкий круг объектов анализа и определяемых элементов, низкие пределы обнаружения элементов и широкий диапазон рабочих концентраций, низкие погрешности анализа, автоматизация использования табличных данных и создание баз данных результатов. Аналитик может провести детальное изучение контура и окрестностей спектральной линии, получить максимальную информацию о спектральных [16] и неспектральных влияниях.

Аналитические возможности спектрометров с МАЭС обусловлены как возможностями ПО «Атом», так и аппаратной частью: свойствами линеек фотодиодов и электрической схемы в целом.

Анализаторы МАЭС широко используются в научных исследованиях и на производстве, криминалистике и при обучении сотрудников аналитических лабораторий. Основными объектами анализа являются: стали, чугуны, алюминиевые, цинковые, свинцовые, медные и др. сплавы, графитовый порошок, природные геологические пробы, продукция глиноземного и ферросплавного производств, чистые металлы — медь, алюминий, золото, серебро, платина и др.

Обычно порядок выполнения спектральных анализов регламентируется соответствующим ГОСТом на метод анализа или специально разработанной методикой проведения измерений. В соответствии с методикой аналитик задает аналитические линии, рабочие диапазоны концентраций, нормативы контроля сходимости и воспроизводимости, а МАЭС автоматизирует весь процесс анализа от получения спектров до выдачи результатов.

Имеется ряд публикаций, в которых изложено использование спектрометров с МАЭС в практике эмиссионного спектрального анализа. Большое количество материалов по анализу различных веществ с помощью анализаторов МАЭС опубликовано в спецвыпусках журналов «Аналитика и Контроль» [17] и «Заводская Лаборатория» [18], а также в материалах международных симпозиумов «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Ниже приведены некоторые из недавних статей.

В работах [19,20] показана перспектива существенного улучшения аналитических характеристик методик анализа графитового порошка [19] и оксида вольфрама [20] путем выбора индивидуальных условий регистрации линий аналитов для ряда элементов. Изучив с помощью МАЭС поступление элементов в дуговой разряд, авторы выявили элементы, для которых существует выраженная зависимость интенсивности линий от времени экспозиции, что позволило определить оптимальное время регистрации линий для этих элементов.

В работе [21] проведены метрологические исследования методики прямого атомно-эмиссионного определения Cr, Ni, Co, V, Sc, Ga, Ba, Sr в горных породах и почвах. Оценены пределы обнаружения, сходимость и правильность результатов. Показаны повышение воспроизводимости результатов и увеличение динамического диапазона для определяемых элементов по сравнению с регистрацией спектров на фотопластинку. Аналогичных результатов добились авторы [22], модифицировав АЭС методику определения La, Ce, Nd и Yb в геологических пробах различного состава.

Авторы работ [13,23] за счет расширения с помощью МАЭС регистрируемого диапазона длин волн на спектрографе ДФС-458 используют коротковолновые спектральные линии бора 208,889 и 208,956 нм для повышения достоверности результатов в случае наложений мешающих элементов на основные аналитические линии 249,677 и 249,772 нм. Оптимизация условий регистрации и возбуждения излучения с использованием двухструйного дугового плазмотрона позволила определять широкий круг элементов в различных породах и рудах по единому набору стандартных образцов.

В работах [10,24] использован высокоскоростной МАЭС для получения зависимости интенсивности линий аналитов от времени с разрешением до 1 мс, оценки размеров частиц определяемых элементов по параметрам «вспышек» и разработки методики прямого сцинтилляционного атомно-эмиссионного определения золота и серебра в геологических образцах. Показано, что при полуколичественном анализе возможно снижение пределов обнаружения золота и серебра до 100 раз по сравнению с интегральным методом регистрации спектров.

В заключение отметим, что анализатор МАЭС стал современным рабочим инструментом, который обеспечивает проведение научных исследований, разработку

новых методик выполнения измерений и выполнение рутинных анализов методом эмиссионного спектрального анализа в лабораториях институтов и на производстве.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2010-8.

Литература

1. Шелпакова И.Р., Гаранин В.Г., Лабусов В.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 10. С. 3.
2. Лабусов В.А., Кайдалов С.А., Щербакова О.И., Кошеров В.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 40.
3. Лабусов В.А., Бехтерев А.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 7.
4. Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Зарубин И.А., Галлямов Р.Г. // Автометрия. 2008. Т. 44. № 1. С. 27.
5. Лабусов В.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 13.
6. Лабусов В.А., Попов В.И., Путьмаков А.Н., Бехтерев А.В., Селюнин Д.О. // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110.
7. Селюнин Д.О., Лабусов В.А., Петроченко Д.В., Мирошниченко В.Л., Неклюдов О.А., Речкин Г.В. // Автометрия. 2010. Т. 46. № 5. С. 67.
8. Селюнин Д.О., Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Бабин С.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 6. С. 21-25.
9. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 18.
10. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 201.
11. Лабусов В.А. Многоканальные оптические спектрометры для атомно-эмиссионного анализа. Дис. докт. техн. наук. Новосибирск: Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 2009. 291с.
12. Путьмаков А.Н., Попов В.И., Лабусов В.А., Борисов А.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 26.
13. Заякина С.Б., Путьмаков А.Н., Аношин Г.Н. // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 212.
14. Лабусов В.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 4. С. 21.
15. Зайдель А.Н. Основы спектрального анализа. М.: Наука, 1965. 322с.
16. Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р., Чанышева Т.А., Комиссарова Л.Н. // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 2. С. 184.
17. Аналитика и контроль. 2005. Т.9. №2. Специальный выпуск.
18. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск.
19. Путьмаков А.Н., Комиссарова Л.Н., Шелпакова И.Р. // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 3-4. С. 120.
20. Комиссарова Л.Н., Моисеенко Е.П., Заксас Н.П., Сапрыкин А.И. // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 2. С. 73.
21. Русакова В.А., Кузнецова А.И. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 1. С. 16.
22. Чумакова Н.Л., Смирнова Е.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 3. С. 3.
23. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 2. С. 87.
24. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 186.

НОВОЕ В МЕТРОЛОГИИ И ОБЕСПЕЧЕНИИ КАЧЕСТВА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В.И. Дворкин

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

В последние годы происходит интенсивное развитие лабораторного дела вообще и метрологии химического анализа в особенности. Здесь мы кратко рассматриваем последние события и тенденции в этой области.

Изменения в законодательстве. Закон о техническом регулировании [1] и Закон о единстве измерений [2] «расставили точки над i» в области того, что является обязательным и для кого. Закон [1] указывает, что все документы в области технического регулирования, кроме регламентов, являются добровольными. При этом регламенты могут приниматься только в целях, связанных с защитой жизни или здоровья граждан, имущества физических или юридических лиц, государственного или муниципального имущества; охраной окружающей среды, жизни или здоровья животных и растений; предупреждением действий, вводящих в заблуждение приобретателей и обеспечением энергетической эффективности. Предписанные этим законом подготовка и принятие регламентов (на это был отведен 7-летний переходный период) в основном завершены.

Это означает, что абсолютное большинство ГОСТов и других документов в области технического регулирования (МИ, РМГ, документов ранга «Р» и т.д.) стали добровольными. Заметим, что еще 15-20 лет назад ситуация была прямо противоположной.

Еще более запутана ситуация с законом [2], который регулирует отношения в области метрологического обеспечения (система передачи размеров единиц — содержание эталонов разных уровней, поверок и т.д., стандартные образцы, аттестация методик выполнения измерений). В этом документе четко оговорена сфера его применения (здравоохранение, ветеринария и охрана окружающей среды, обеспечение безопасности, торговля, государственный контроль и надзор), и она не подлежит расширению. При этом в Законе приравнены понятия «метод измерений» и «методика измерений». Порядок отнесения технических средств к средствам измерений, перечни средств измерений, подлежащих обязательной поверке и другие перечни должны публиковаться органами государственного управления РФ. Многие перечни публикуются на сайте Всероссийского института метрологической службы [3].

В целом законодательство РФ движется, хотя и медленно, в направлении большей свободы в области технического регулирования и метрологии.

Аккредитация лабораторий. Важную роль в обеспечении качества результатов КХА играет аккредитация лабораторий — процедура, в ходе которой аккредитующий орган оценивает техническую компетентность лаборатории, т.е. её способность выполнять определённые виды анализа с требуемой точностью. При этом проверяется соответствие лаборатории требованиям к системе менеджмента качества и техническим требованиям. Аккредитация — не обязательная процедура, однако её прохождение повышает авторитет лаборатории и уровень признания получаемых результатов.

В настоящее время в области аккредитации вообще и аккредитации лабораторий в частности происходят тектонические сдвиги. Хотя аккредитация пока регулируется в основном Агентством по техническому регулированию и метрологии, согласно указу Президента РФ будет создаваться новый национальный орган по аккредитации. Сейчас идет обсуждение как подчиненности, структуры, полномочий этого органа, так и процедур проведения аккредитации в нашей стране. Рассматриваются разные варианты, и пока неясно, как все это будет выглядеть.

В последние годы число аккредитованных лабораторий в нашей стране практически стабилизировалось: наряду с появлением новых аккредитованных лабораторий многие лаборатории перестают поддерживать такой статус. Причиной является то, что во многих случаях затраты на поддержание статуса не окупаются. Вряд ли эта тенденция изменится в ближайшем будущем. В то же время следует ожидать ужесточения формальных требований к аккредитуемым лабораториям.

Следует отметить появление России органа по аккредитации, члена Международного сотрудничества по аккредитации лабораторий (International Laboratory Accreditation Cooperation, ILAC), которое осуществляет международную координацию работ по аккредитации лабораторий. Это Ассоциация аналитических центров «Аналитика» (ААЦ «Аналитика») [4]. Результаты исследований, которые были выполнены в организациях, аккредитованных в ААЦ «Аналитика», признаются в большинстве стран мира.

Аттестация методик химического анализа и стандартных образцов, как и прежде, выполняется в основном в соответствии с документами [5, 6]. Обязательное следование этим стандартам формально ограничено законами [1, 2] (см. выше). Фактически все методики, регистрируемые в Федеральном реестре, оформляются в соответствии с ГОСТ 8.563-96. Однако все более широкое распространение получают авторитетные зарубежные методики, публикуемые авторитетными национальными и международными организациями (ISO, ASTM и другие), которые пишутся без излишней регламентации, предусмотренной отечественным стандартом.

Способы оценки метрологических характеристик методик количественного химического анализа описаны в [6, 7], причем международный стандарт [6] носит более общий и основополагающий характер. Он использует современную терминологию и обозначения. Так, вводится общий термин для случайных погрешностей — прецизионность; вместо двух компонентов прецизионности выделяются три — повторяемость (сходимость), промежуточная прецизионность и воспроизводимость; вместо пределов сходимости и воспроизводимости рекомендуется использовать стандартные отклонения и т.д.

Любопытно появление и исчезновение в отечественном документе [7] способа оценки воспроизводимости в одной лаборатории (с варьированием условий эксперимента и умножением оценки на повышающий коэффициент).

Одно из важнейших следствий внедрения ГОСТ 5725 — широкое использование процедур проверки стабильности процесса измерений с помощью контрольных карт и приемлемости результатов исследования рутинных проб. Наконец-то в нашей стране начинают использоваться современные процедуры обеспечения качества измерений, в частности, подробно описанных нами в [9-11]. Однако при этом возникает «юридическая» проблема. Дело в том, что практически во всех методиках в соответствии с ГОСТом [5] прописаны процедуры контроля качества, и для большинства методик они безнадежно устарели. Общее число методик выполнения измерений оценивается в 30-35 тысяч и многие были разработаны еще в 70-е – 80-е годы прошлого века. Правда, приказ о внедрении документа [7] содержал требование приведения в соответствие с ним всех нормативных документов (в том числе и документов на методики), однако оно не было выполнено. Было бы правильным централизованно внести изменения в методики (и узаконить их). Однако ясно, что этого не будет — объем работы огромен, да и многих организаций-разработчиков методик уже не существует. Получается, что формальное использование современных методов внутрилабораторного контроля (контроль стабильности, проверка приемлемости) во многих случаях противоречит тексту методик. Для методик, используемых вне сферы государственного надзора, особой проблемы нет — легко внести соответствующие изменения в методику, узаконить их в рамках предприятия и согласовать с заказчиками исследований, тем более что в большинстве случаев контроль стабильности «поглощает» другие методы контроля. Согласно Закону [1] обязательными

являются только технические регламенты — выполнение требований всех остальных документов, включая методики выполнения измерений (если они не вошли в какой-либо регламент) является добровольным и во главу угла ставятся требования Заказчика. Поэтому лаборатории могут самостоятельно изменить методику в части процедур контроля качества измерений, согласовав эти изменения с заказчиками исследований и, при необходимости, утвердив эти изменения в рамках своего предприятия (стандарт предприятия). Конечно, все это требует внесения соответствующих изменений в Руководство по качеству лаборатории.

Сложнее обстоит дело с работами, лежащими в сфере государственного контроля и надзора. Статьей 15 Закона [2] установлен государственный надзор за соблюдением аттестованных методик измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений. Формально (а это стандартный подход надзорных органов) изменение процедур контроля может быть расценено, как нарушение требований методики. Понятно, что при аккредитации орган по аккредитации может закрыть на это глаза или даже указать, что процедуры контроля, записанные в методике, являются недостаточными, но неприятности со стороны надзорных органов вполне возможны. Остается надеяться на здравый смысл проверяющих и на то, что процесс обновления методик постепенно выведет устаревшие способы контроля из обращения.

Активное внедрение в лабораторную практику понятия «неопределенность», комплиментарное понятию «погрешность», происходит весьма активно, чему способствует как более естественный смысл его, так и формальное требование использования неопределенности в основополагающем международном стандарте [12].

Неопределенности результатов измерений и способам ее оценки посвящено множество публикаций, например, [13-15]. Часто указывается на преимущества указания расширенной неопределенности результатов измерений вместо суммарной их погрешности. В частности, для неопределенности результатов измерений хорошо развит способ оценки ее как суммы неопределенностей разных этапов измерений [13]; к сожалению, при этом часто получаются завышенные оценки. В случае расчета суммарной неопределенности по интегральным метрологическим характеристикам методики (воспроизводимость, систематическая погрешность), расчетные формулы для расчета с использованием погрешности и неопределенности практически совпадают [15].

Компьютеризация лабораторий сейчас играет определяющую роль при внедрении в лабораторную практику современных методов обеспечения качества исследований.

Применять компьютерные программы при построении систем обеспечения качества результатов измерений лаборатории заставляет необходимость соответствовать современным требованиям. Помимо использования компьютеров и программ, являющихся неотъемлемой частью аналитических приборов, можно выделить три направления компьютеризации лабораторий: LIMS; «офисные» (кустарные) программы; специализированные общелабораторные компьютерные программы.

Использование LIMS ограничено их высокой стоимостью, сложностью, необходимостью специального обучения персонала и привлечения фирмы-производителя при изменениях системы. В России их используют единичные лаборатории, число которых растет очень медленно.

«Офисные» программы не позволяют в полной мере решать задачи обеспечения качества.

Оптимальным для большинства лабораторий является использование специализированных программ, с помощью каждой из которых компьютеризируются тот или иной «блок» деятельности лаборатории. Помимо требований к качеству самих программ, они должны быть дешевыми, простыми и удобными в работе. Наиболее широкое распространение в настоящее время получили специализированные программы QControl (выполнение расчетов и контроль качества) и DControl (ведение документации)

[17] — их используют более 1500 лабораторий страны. Разработан и тестируется блок SControl (учет и контроль прохождения проб, генерация протоколов).

В целом метрология и обеспечение качества лабораторных исследований быстро развивается, на глазах изменяя жизнь современной лаборатории.

Литература

1. Федеральный закон РФ от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании».
2. Федеральный закон РФ от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».
3. <http://www.vniims.ru>
4. <http://www.analitica.org.ru>
5. ГОСТ 8.563-96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений.
6. ГОСТ 8.315-97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.
7. ГОСТ 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений»
8. РМГ 61-2003 «Показатели точности, правильности прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки».
9. Дворкин В.И. Внутрिलाбораторный контроль качества. Основные подходы. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. т. 77. № 4. С. 65-67.
10. Дворкин В.И. Внутрिलाбораторный контроль качества. Организация контроля стабильности и оценка характеристик процесса измерений. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. т. 77. № 6. В печати.
11. Дворкин В.И. Внутрिलाбораторный контроль качества. Ведение контроля стабильности и другие способы контроля. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. т. 77. № 8. В печати.
12. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий».
13. «Количественное описание неопределенностей в аналитических измерениях» (Кадис Р.Л., Нежиховский Г.Р., Симин В.Б., Конопелько Л.А.). С.-Петербург, 2002. 149 с.
14. Нежиховский Г. Р. Неопределенность измерений в количественном химическом анализе: трудности переходного периода // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. - Т. 74. № 6. - С. 70-75.
15. Дворкин В.И., Болдырев И.В. Понятие неопределенности и его использование в лабораторной практике // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. т. 72. № 4. с. 55-61.
16. Дворкин В.И. Компьютеризация при построении системы качества аналитических лабораторий: современное состояние и перспективы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008, т. 74, № 12, с. 58-63.
17. www.qcontrol.ru

АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ. ВОПРОСЫ ПРИЗНАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ

И.В. Болдырев

Ассоциация аналитических центров «Аналитика»

Глобализация экономики неизбежно приводит к увеличению потоков товаров через национальные границы. В этих условиях важным становится вопрос признания результатов испытаний, проведенных в стране, где находится производитель, потребителем, находящимся в другой стране.

Проблема признания результатов испытаний к концу XX века встала достаточно остро. Для её решения органами по аккредитации лабораторий различных стран была создана международная организация по аккредитации (ILAC), лозунгом которой является «Испытано однажды – признано везде».

ILAC обеспечивает признание результатов испытаний через механизм многостороннего соглашения о признании эквивалентности аккредитации (MRA). Условием присоединения органов по аккредитации к этому соглашению является внедрение ими международных стандартов в области аккредитации, а также добровольное согласие подвергаться проверкам со стороны других участников соглашения (так называемая «система равноправной оценки»).

Равноправная оценка обеспечивается через региональные организации ILAC: Азиатско-Тихоокеанское сотрудничество по аккредитации лабораторий (APLAC), Европейскую организацию по аккредитации (EA), Межамериканскую организацию по аккредитации лабораторий (IAAC).

В основе признания лежит применение единого документа, устанавливающего требования к испытательным лабораториям (международный стандарт ИСО/МЭК 17025 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий») и единого документа, устанавливающего требования к процедуре аккредитации (международный стандарт ИСО/МЭК 17011 «Общие требования к органам по аккредитации, аккредитующим органы по оценке соответствия»). Для некоторых конкретных областей деятельности по испытаниям (судебно-экспертная деятельность, органолептический анализ, клиническая диагностика) существуют дополнительные документы, конкретизирующие требования международных стандартов.

Россия представлена в ILAC Ассоциацией «Аналитика», входящей в APLAC. Участие в ILAC обеспечивает аккредитованным «Аналитикой» лабораториям признание со стороны более чем 70 зарубежных органов по аккредитации, включая Евросоюз, США, Китай, Японию, Индию, Бразилию, Канаду и другие страны.

Для получения аккредитации лаборатория направляет в орган по аккредитации заявку установленной формы, к которой прилагает проект области аккредитации и комплект документов, обосновывающих соответствие лаборатории требованиям ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025. Работы по аккредитации проводятся в два этапа. Первый этап – экспертиза документов заявки на аккредитацию. Второй этап – обследование лаборатории на месте её расположения. Работы по аккредитации проводятся независимыми экспертами, которые представляют своё личное мнение. На основе этого мнения орган по аккредитации принимает решение об аккредитации или об отказе в аккредитации.

Подробная информация о процедуре аккредитации и необходимые документы размещены на официальном сайте органа по аккредитации www.aac-analitica.ru. На этом же сайте размещена информация об аккредитованных лабораториях.

ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова

*Учреждение Российской академии наук Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения РАН, E-mail: vasira@igc.irk.ru*

Геохимия – наука о распространенности и миграции химических элементов в геосферах – как самостоятельная отрасль знания сформировалась в начале 20 века. Основы геохимии разработаны В.И. Вернадским, В.М. Гольдшмидтом, Ф.У. Кларком, А.Е. Ферсманом. Предмет геохимии сформулировал В.И. Вернадский, назвав ее историей атомов Земли за период более чем 2,5 млрд. лет. Решение фундаментальных и прикладных проблем геохимии основывается на изучении законов распространения, миграции и концентрирования атомов элементов в природных и техногенных средах. Из всех наук о Земле геохимия в наибольшей мере связана с аналитической химией. Неслучайно её становление совпало во времени с созданием атомно-эмиссионной спектроскопии (1859 г.) и открытием Периодической системы элементов Д.И. Менделеева (1869 г.). С 1860 по 1907 гг. с помощью атомно-эмиссионного анализа солей из природных вод, минералов, продуктов обогащения руд были открыты 22 новых элемента.

Прикладная геохимия приобрела практическое применение при поисках минерального сырья, при решении проблем охраны окружающей среды, особенно в борьбе с техногенным загрязнением. Анализ законов распределения химических элементов в ландшафтах представляет медицине исходные данные для выяснения причин заболеваний, связанных с дефицитом или избытком элементов в почвах, водах, атмосфере, продуктах питания.

Геохимические объекты анализа – это природные и техногенные образцы, находящиеся в газообразном, жидком, твёрдом состоянии, состав которых характеризуется максимально широкими вариациями макро- и микроэлементного состава. Это принципиально усложняет выполнение аналитических исследований, так как предполагает не только изучение валового элементного состава, но и установление состава разнообразных химических соединений (фаз или форм нахождения элементов), в которые входит каждый определяемый элемент.

Особенности и требования к анализу геохимических образцов обусловлены как их огромным разнообразием, так и специфическими метрологическими требованиями (точность результатов, включающая в себя прецизионность (воспроизводимость) и правильность) к результатам анализа при решении конкретных геохимических задач. Важнейшей характеристикой аналитических методик, применяемых в геохимии, является предел обнаружения – минимальное содержание компонента, которое может быть определено этой методикой с заданной доверительной вероятностью. Желательно, чтобы предел обнаружения не менее чем в 2 раза был меньше, чем кларк элемента в изучаемом типе пробы.

Основные трудности элементного анализа геохимических образцов обусловлены:

- 1) одновременным определением в каждой пробе макро- и микроэлементов во всем разнообразии по составу объектов;
- 2) необходимостью определения каждого элемента от кларковых содержаний до десятков процентов;
- 3) выполнением большого количества однотипных определений для конкретной геохимической задачи;
- 4) перенастройкой аналитического инструментария на анализ проб разнообразного состава с наименьшими материальными и временными затратами;

5) обеспечением достоверности получаемой геохимической информации при анализе разнотипных объектов.

Трудности анализа форм нахождения химических элементов связаны с их многообразием, особенно присущим природным объектам. Для последовательного разделения и концентрирования форм нахождения элемента проводят фазовый химический анализ с последующим определением элементного состава каждой фракции.

Дуговой атомно-эмиссионный анализ (ДР АЭА) получил свое развитие в работах крупнейших геохимиков В.И. Вернадского, В. Гольшмидта, Л. Аренса, А.П. Виноградова и других геохимиков. С 30-х годов прошлого столетия, начиная с работ Н.И. Сафронова и А.П. Соловова, развитие прикладной геохимии неразрывно связано с применением атомно-эмиссионного спектрального анализа при поисковых геологических работах. И сегодня атомно-эмиссионный анализ не утратил своего значения в выполнении таких исследований, так как обеспечивает пределы обнаружения большинства типоморфных элементов на уровне и ниже кларковых содержаний и обеспечивает высокую геохимическую информативность данных, как о валовом содержании, так и о формах присутствия элемента в пробе.

ДР АЭА реализуется при испарении проб из канала электрода и введении порошков в плазму по способу вдувания-просыпки, оптимален при анализе твёрдых непроводящих веществ, обеспечивает экспрессность получения и небольшую стоимость результатов, так как одновременно позволяет определять широкий круг элементов от кларковых содержаний до рудных.

Развитие микроэлектроники и компьютерных технологий привели к интенсивному развитию техники атомной спектроскопии. В настоящее время в аналитических лабораториях происходит замена традиционных спектрографов многоканальными спектрометрами, использующими для регистрации спектров вместо фотопластинок и фотоплёнок линейки и матрицы твердотельных детекторов изображения. Такая модернизация обеспечивает автоматизацию рутинных атомно-эмиссионных методик и приводит к улучшению качества аналитических результатов. Получение данных в электронной форме существенно облегчает подготовку аналитических материалов для создания баз данных, геологических и геохимических построений.

В Институте геохимии СО РАН модернизация атомно-эмиссионного анализа осуществляется на базе спектрометров, оснащенных фотодиодными линейками МАЭС для фотоэлектрической записи спектров и высокостабильными электродуговыми установками для введения порошковых проб и возбуждения атомов в плазме разряда (ВМК-Оптоэлектроника, г. Новосибирск) [1, 2]. В лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов (ОСА и СО) функционируют три спектральных комплекса для выполнения ДР АЭА порошковых проб.

Спектральные установки с дифракционными спектрографами ДФС-8, ДФС-13 и PGS-2 модернизированы многоканальными анализаторами МАЭС, генератором «Шаровая молния» и вертикальной дугой (рис. 1) обеспечили переход на фотоэлектрическую регистрацию и стабилизацию условий получения дуговых спектров. На новую приборную базу были переведены



Рис. 1. Спектральный комплекс для дугового атомно-эмиссионного анализа порошковых образцов по способу испарения из канала электрода (спектрографы ДФС-8, ДФС-13, PGS-2; МАЭС, Шаровая молния).

методики количественного атомно-эмиссионного определения микроэлементов в горных породах, почвах, рыхлых и донных отложениях, использующие модификаторы и внутренние стандарты:

- Ag, B, Ge, Cu, Mo, Pb, Sn, Zn и Tl [3, 4];
- Ni, Co, V, Cr, Sc, Ba, Sr и Ga [5-7];
- W [8];
- La, Ce, Nd, Yb и Y [9].



Рис. 2. Спектральный комплекс для атомно-эмиссионного определения макро- и микроэлементов (спектрограф ДФС-458, МАЭС, Везувий).

Контроль результатов по стандартным образцам и межлабораторный контроль с привлечением методов РФА, ААА, ИСП-МС продемонстрировал улучшение метрологических характеристик результатов АЭА и повышение производительности аналитических работ.

Для спектральной установки спектрограф ДФС-458 с МАЭС и генератор «Везувий-2» (рис. 2) были разработаны количественные атомно-эмиссионные методики определения Au, Ag, As, Sb, Pt и Pd в золотосодержащих рудах и нерастворимом углеродистом веществе [10, 11]; микроэлементов в створках диатомовых водорослей [12], макроколичеств

палладия и меди в углеродсодержащих сорбентах [13], определения 12-16 микроэлементов без и с использованием сорбционного концентрирования примесей на графитовый порошок в природных и обогащённых кварцитах, диоксиде кремния, различных сортах кремния [14-17]. По заказу ООО "Усолье-Сибирский Силикон" была разработана и аттестована методика КХА ФР.1.31.2010.07881 определения 22 примесей в трихлорсилане и четырёххлористом кремнии – исходных продуктах производства поликремния (СТП ИГХ-021-2010–СТО УСС № 27-06-2010), которая внедрена в практику производственной лаборатории предприятия и внесена в Федеральный реестр [18]. Высоки измерительные способности методики были подтверждены участием в международных сличительных испытаниях (тема КООМЕТ 475/RU/09).

Выполненные исследования условий получения спектров с использованием физического моделирования вещества при содержании органического вещества до 80-90 отн. % позволили определить более 35 элементов в сапропелях донных осадков озера Котокель, железо-марганцевых и железо-кобальтовых конкрециях Чёрного моря [19].

На основе теории информации, методов многомерного статистического анализа и статистики объектов нечисловой природы разработаны концептуальная информационная модель компьютерной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров как последовательное решение вычислительных и классификационных аналитических задач (рис. 3) [11].

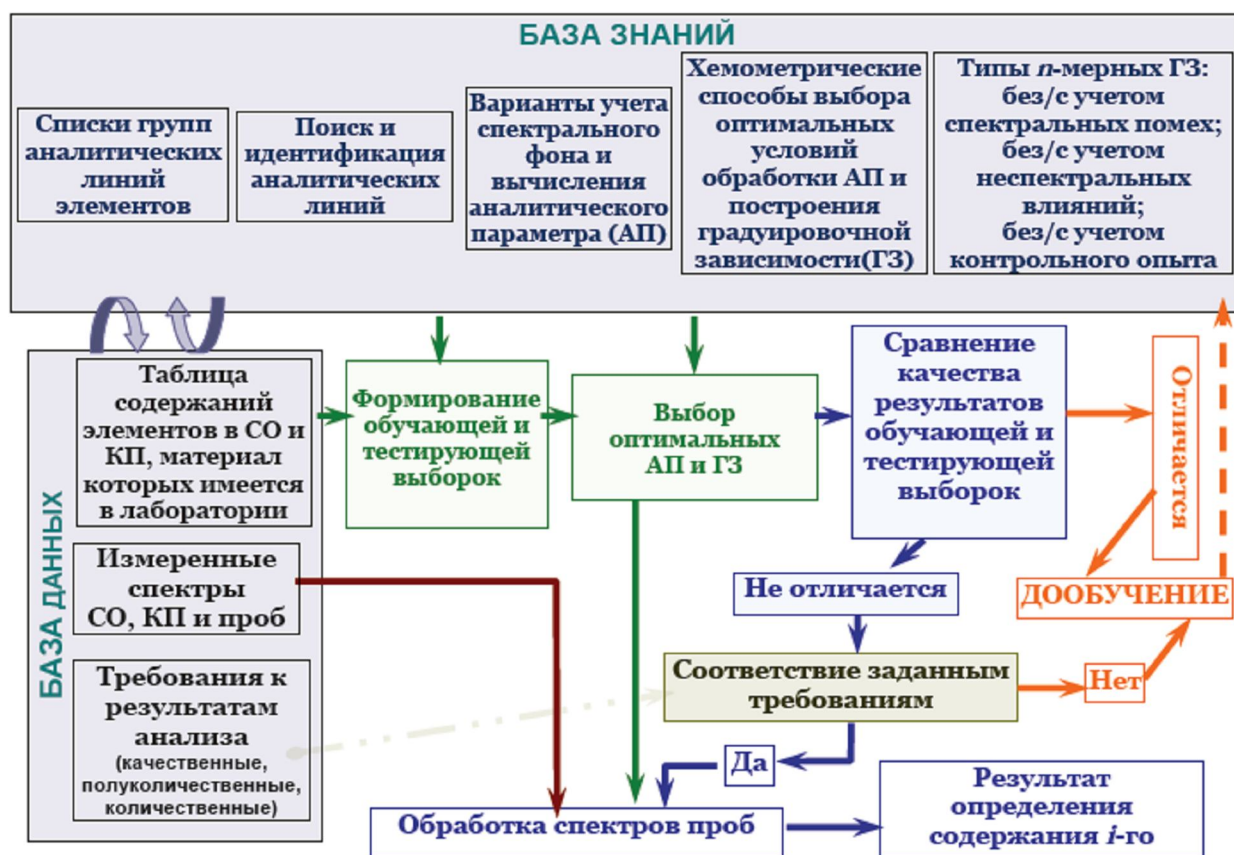


Рис. 3. Концептуальная модель и схема функционирования системы компьютерной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров.

Сформированы табличные форматы представления справочной и экспериментальной спектральной информации. Даны алгоритмические описания: (i) модели аналитического параметра спектральной линии (АП) с учетом ее спектрального окружения и хеометрического способа выбора оптимального варианта АП; (ii) регрессионных моделей, адаптированных к спектральным данным для построения градуировочных зависимостей различной размерности, таких как: множественная линейная регрессия, регрессия на главных компонентах и проекции на латентные структуры; рангового критерия для их сравнения и хеометрического способа выбора модели градуировки оптимального типа и структуры; (iii) эвристических моделей оценки соответствия макросостава анализируемой пробы и градуировочных образцов.

Предложенная информационная модель использована при разработке интегрированного программного продукта для выполнения компьютерной обработки спектров "Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров" (АРДЭС) [20]. С целью учета спектральных и неспектральных эффектов были изучены условия применения n -мерных градуировок. Для выбора наилучшей градуировочной модели из рассматриваемых вариантов n -мерных градуировок использована оценка "размах относительной систематической погрешности на интервале определяемых содержаний". В рекомендациях по моделированию структуры таблиц экспериментальных данных показано, что в структуру обучающей выборки из спектров набора градуировочных образцов необходимо включать как частные признаки, отражающие спектральные и неспектральные эффекты: (i) интенсивности нескольких линий аналита, откорректированные на присутствие молекулярных полос; (ii) линии интерферирующих микроэлементов; (iii) линии макроэлементов, отвечающие за матричные эффекты [21, 22].

В предлагаемых моделях многомерных градуировок структура спектральной информации и параметры обработки аналитических данных описаны непересекающимися

подмножествами признаков. Для выбора оптимальных параметров моделей обработки спектральной информации используется метод обратного распространения ошибки. Поиск оптимизационных критериев, соответствующих логически обоснованному решению конкретной задачи аналитического процесса, осуществляется при минимизации случайных и систематических погрешностей на этапах обучения (индекс *train*) и тестирования (индекс *test*)

$$\begin{cases} \sum \text{погрешностей}_{train} = E_{train} \rightarrow \min, \\ \sum \text{погрешностей}_{test} = E_{test} \rightarrow \min; \end{cases} \quad \vee \quad E_{train} + E_{test} \rightarrow \min \leq \text{допуск}.$$

Для сравнения вариантов и выбора оптимальной модели или алгоритма используются модификации кластерной ранжировки [23], позволяющие свести многокритериальную задачу к однокритериальной.

При прямом атомно-эмиссионном определении бора и фосфора в природных кварцитах, обогащенном кварце, поликристаллическом и металлургическом кремнии для учёта матричных влияний и спектральных помех использованы многомерные градуировки проекции на латентные структуры с различной размерностью. Это привело к снижению пределов обнаружения бора и фосфора до $2 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ мас. % соответственно, несмотря на отсутствие этапов химической пробоподготовки и концентрирования примесей.



Рис. 4. Спектральный комплекс для дугового атомно-эмиссионного анализа порошковых проб по способу вдувания-просыпки (спектрограф ДФС-458, МАЭС, ПОТОК).

Правильность получаемых результатов подтверждена методами ИСП-МС и ИНАА.

Спектральный комплекс для дугового атомно-эмиссионного анализа твердых порошковых образцов по способу вдувания-просыпки включает спектрометр ДФС-458 с МАЭС и программой «Атом», установку «Поток» со встроенным электродуговым генератором «Шаровая молния» (рис. 4). Была проведена оценка аналитических возможностей нового оборудования и выполнены конструкционные доработки для повышения его надёжности. Выбраны оптимальные условия получения и регистрации атомно-эмиссионных спектров природных и техногенных проб. Применение для компьютерной обработки спектров многомерных градуировок в ИПП АРДЭС

обеспечило повышение точности определений по сравнению с одномерными градуировками, используемыми в коммерческом программном обеспечении «Атом» (рис. 5).

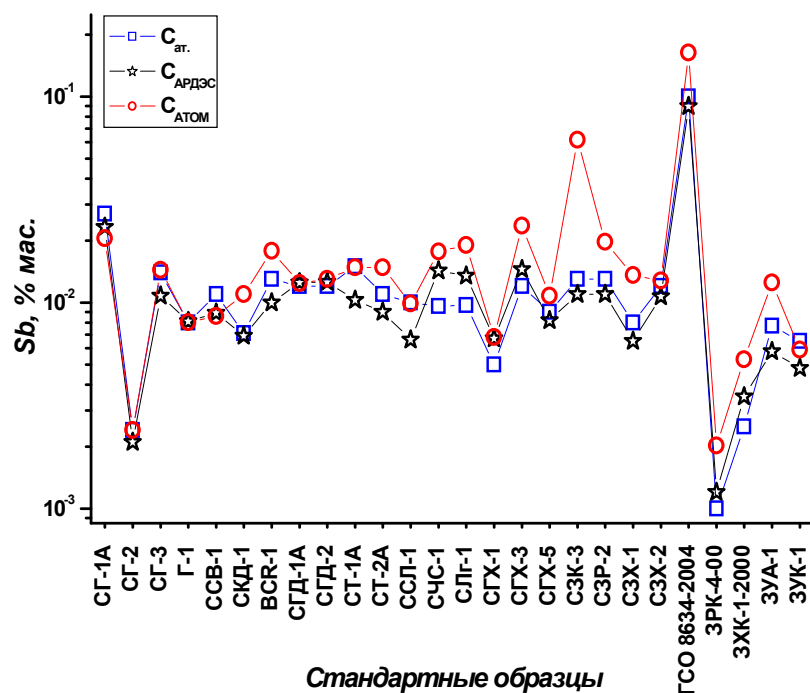


Рис. 5. Методика ФР.1.31.2008. 0515. Прямой АЭА геохимических проб по способу вдувания-просыпки. Результаты определения содержания сурьмы в природных и техногенных стандартных образцах разнообразного состава, полученные по единым градуировочным зависимостям полученные классическим методом наименьших квадратов в программе «Атом» и многомерными градуировками в ИПП АРДЭС.

Разработанная методика количественного химического анализа (КХА) геологических проб методом АЭА по способу вдувания-просыпки аттестована и зарегистрирована в Госреестре РФ [24]. Улучшение пределов обнаружения в 2-10 раз получено для 11 элементов из 17 аттестованных, результаты соответствуют III-IV категориям Классификации методов лабораторного анализа по точности результатов (ОСТ МПР 41-08-212-04). Методика использована для получения новых данных по геохимии пород и руд золоторудных месторождений "Погромное" (Восточное Забайкалье), "Озёрное" (Бурятия) и др. Разработанная методика применяется для выполнения внешнего лабораторного контроля результатов АЭА, полученных по способу вдувания-просыпки в лабораториях ФГУП "Читагеологоразведка" и ООО "ЛИЦИМС" (Чита), ФГУП "ИМГРЭ" (Москва).

Для повышения надёжности аналитических исследований при поисково-оценочных геологоразведочных работах на благородные металлы методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения золота, платины и палладия в горных породах и рудах по способу вдувания-просыпки были доработаны и внедрены в лаборатории ФГУП "Читагеологоразведка". Использование МАЭС при регистрации спектров и кремнийорганического сорбента ПСТМ-3 для концентрирования металлов из кислотных растворов позволили улучшить точность результатов по сравнению с методиками, использующими для сорбции активированный уголь БАУ. Пределы количественного определения составили для Au, Pd 0,001 г/т и Pt 0,01 г/т [25].

Адаптирована к спектральному комплексу с устройством «Поток» методика определения фтора в геохимических образцах по кантам молекулярной полосы

На средства гранта РФФИ_б по Техническому заданию ИГХ СО РАН сотрудники ООО "ВМК-Оптоэлектроника" разработали и изготовили сборку из 4-х фотодиодных линеек МАЭС с временным разрешением 1-4 мс для спектрографа СТЭ-1 и установки «Поток» (рис. 6). Программное обеспечение «Атом» было доработано для выполнения сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа. Выполнена оценка аналитических возможностей нового спектрального оборудования: установлены математические зависимости интенсивности сцинтилляционного сигнала от диаметра частиц Au и Ag, Pt и Pd для базовой экспозиции 4 мс. Получены распределения частиц золота и серебра, платины и палладия по крупности для набора градуировочных образцов. Показана удовлетворительная сопоставимость гранулометрических распределений частиц золота и

серебра в ГСО, полученных для МАЭС с высоким временным разрешением и ФЭУ. Для современного спектрального оборудования и МАЭС с высоким временным разрешением разработаны методики сцинтилляционного атомно-эмиссионного определения золота и серебра, платины и палладия в порошковых пробах. Рекомендованы комплекты градуировочных образцов для диапазонов определения валовых содержаний Au и Ag, Pt и Pd. Рассчитанные метрологические характеристики оценок размеров частиц и валовых содержаний показали, что результаты сцинтилляционного анализа являются полуколичественными при удовлетворительной сопоставимости с данными пробирного анализа, атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрии. Сформулированы направления дальнейшего развития компьютерных способов обработки последовательностей сцинтилляционных спектров на основе теоретического развития и экспериментального уточнения модели сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа [26, 27].



Рис. 6. Спектральный комплекс для сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением (спектрограф СТЭ-1, высокоскоростная МАЭС, «Поток») и дугового АЭА порошковых образцов по способу вдувания-просыпки (спектрограф ДФС-458, МАЭС, «Поток»)

Сотрудники лаборатории ОСА и СО принимали участие в 10 раундах Международной программы профессионального тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT, которую с 1995 года проводит Международная ассоциация геоаналитиков (IAG). Число участников программы составляет более 80 лабораторий стран Европы, Азии, Америки, Африки и Австралии. Сравнение количественных и приближённо-количественных результатов, полученных с использованием различных аналитических методик со средними значениями содержаний аналитов, установленными по результатам межметодного контроля, свидетельствует о широких возможностях ДР АЭА и грамотных методических подходах при разработке методик и схем рутинного анализа, хорошем качестве получаемых результатов.

Аналитические возможности дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии при решении геолого-геохимических задач не исчерпаны и по сей день.

Литература

1. Аналитика и контроль. ВМК-Оптоэлектроника. Специальный выпуск. 2005. Т. 9, № 2. С. 99-134.
2. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Васильев И.Л. Применение МАЭС для автоматизации дугового атомно-эмиссионного анализа // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 2. С. 150-156.
3. Методика КХА СТП ИГХ- 004-08. Методика выполнения измерений массовой доли бора, меди, цинка, германия, молибдена, серебра, олова, таллия, свинца в горных породах, донных отложениях и почвах методом атомно-эмиссионного анализа / Отв.

- исп. Н.Л. Чумакова, А.И. Кузнецова, О.В. Зарубина. (Свид-во ВСФ НИИФТРИ об аттестации МВИ № М 05-2008).
4. Кузнецова А.И., Зарубина О.В., Кажарская М.Г., Матвеева Л.Н. Определение Ag, В, Sn атомно-эмиссионным методом в образцах международной программы тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT) // Аналитика и контроль. 2009. Т.13, № 2. С. 96-105.
 5. Методика КХА СТП ИГХ-006-08. Методика выполнения измерений массовой доли скандия, ванадия, хрома, кобальта, никеля, галлия, стронция, бария, бериллия методом атомно-эмиссионного анализа / Отв. исп. А.И. Кузнецова, Н.Л. Чумакова, О.В. Зарубина, В.А. Русакова (Свид-во ВСФ НИИФТРИ об аттестации МВИ № М 06-2008).
 6. Русакова В.А., Кузнецова А.И. Применение многоканального анализатора МАЭС при определении Cr, Ni, Co, Sc, Ga, Ba, Sr в горных породах и почвах // Заводская лаборатория. 2008. Т. 74, № 1. С.16-21.
 7. Кузнецова А.И., Русакова В.А. Контроль правильности определения кларковых содержаний Ba и Sr атомно-эмиссионным методом с регистрацией спектров на многоканальном анализаторе МАЭС // Аналитика и контроль. 2009. Т.13, № 4. С. 178-183.
 8. Чумакова Н.Л. Автоматизация методики количественного атомно-эмиссионного определения вольфрама в геологических объектах // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13, № 4. С. 1-4.
 9. Чумакова Н.Л., Смирнова Е.В. Определение лантана, церия, неодима, иттербия и иттрия в геологических пробах с использованием многоканального анализатора атомно-эмиссионных спектров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 3. С. 3-8.
 10. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Прямое атомно-эмиссионное определение серебра и золота в геологических образцах // Заводская лаборатория. 2005. Т. 71, № 10. С. 10-16.
 11. Васильева, 2006 Васильева И.Е. Система компьютерной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров в анализе твердых природных и техногенных образцов / Автореферат дисс. докт. техн. наук. Москва: ГИРЕДМЕТ, 2006. 46 с.
 12. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., Pakhomova N.N., Epova E.N. Atomic emission determination of microelemental composition of diatoms // Chinese Journal of Geochemistry. 2006. V. 25 (Suppl.). P. 201-202.
 13. Трофимов Б.А., Малькина А.Г., Сапожников А.Н., Васильева И.Е., Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Вакульская Т.И., Хуцишвили С.С. Полимеризация ацетилена в водных растворах PdCl₂-CuCl: новые каталитически активные палладий-медь-содержащие углеродные материалы // Доклады Академии наук. 2010. Т. 341, № 3. С. 356-360.
 14. СТП ИГХ-015-01. Методика КХА. Мультикремний, кремний кристаллический, диоксид кремния, кварц и трихлорсилан. Методика выполнения измерений массовых долей примесей атомно-эмиссионным методом (Свид-во ВСФ НИИФТРИ об аттестации МВИ № 05-2002).
 15. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Сокольникова Ю.В. и др. Комплекс методов определения примесей в мультикремнии и продуктах его производства // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5, № 1. С. 24-34.
 16. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Непомнящих А.И. Модель аналитического параметра спектральной линии в атомно-эмиссионном анализе // Заводская лаборатория. 2005. Т. 71, № 1. С. 11-18.
 17. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Васильев И.Л., Непомнящих А.И. Модели градуировки и оценка их применимости в многоэлементном атомно-эмиссионном анализе твердых образцов // Заводская лаборатория. 2005. Т. 71, № 2. С. 9-15.

18. Методика КХА. ФР.1.31.2010. 07881. СТП ИГХ-021-2010. Трихлорсилан и кремний четырёххлористый. Методика определения массовых долей примесей сорбционно-атомно-эмиссионным методом // Васильева И.Е., Пройдакова О.А., Шабанова Е.В. Иркутск, ИГХ СО РАН, 2010. (Свид-во ИРГИРЕДМЕТ об аттестации МВИ № 72/2010).
19. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Анализ природных и синтетических образцов с высоким содержанием органического вещества методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // Тез. VIII Всерос. конф. по охране окружающей среды "Экоаналитика-2011". Архангельск, 2011.
20. Интегрированный программный продукт "Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров" (ИПП АРДЭС) / Реестр программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ (Свид-во № 2006610490 от 1 февраля 2006 г.).
21. Shabanova E.V., Vasilyeva I.E. Modeling of data structure for multivariate calibration in atomic emission spectrometry // Progress in Chemometric research. / Editor A. Pomerantsev. New York: NOVA Science Publishers, 2005. P. 137-149.
22. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Моделирование структуры данных при использовании многомерной градуировки в атомно-эмиссионной спектроскопии // Аналитика и контроль. 2009, Т. 13, № 1. С. 23-32.
23. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Васильев И.Л. Оптимизационные задачи при выборе методических условий анализа вещества // Заводская лаборатория. 2001. Т. 67, № 5. С. 60-66.
24. Методика КХА ФР.1.31.2008.05150. СТП ИГХ-020-2007. Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания-просыпки / Отв. исп. Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева. (Свидетельство ИРГИРЕДМЕТ об аттестации МВИ № 71/2007)
25. Васильева И.Е., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Воронков М.Г., Филипченко Ю.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3Т // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 1. С. 16-24.
26. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 4. С. 186-200.
27. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 4. С. 201-213.

ДВУХСТРУЙНЫЙ ДУГОВОЙ ПЛАЗМОТРОН КАК ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ПОРОШКОВЫХ ПРОБ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

Н.П. Заксас

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН

Двухструйная дуговая плазма (ДДП), представленная в настоящей работе, является плазмой постоянного тока. В 60-х и 70-х годах прошлого столетия было разработано большое количество плазмотронов с дугой постоянного тока, предназначенных для анализа растворов. Впоследствии они практически полностью были вытеснены плазмотронами с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) – эффективным источником возбуждения для анализа растворов. Однако ДДП, являясь источником высокой мощности (10-15 кВт), до сих пор остается незаменимым инструментом при решении широкого круга аналитических задач. Возможность анализа без предварительного разложения проб и перевода их в раствор остается очень привлекательной для аналитиков, поскольку вероятность потерь аналитов и загрязнения пробы существенно уменьшается. Кроме того, для трудно растворимых проб процедура анализа существенно упрощается.

Разработанная в середине 70-х годов ДДП более двух десятилетий использовалась преимущественно для прямого анализа геологических проб и минерального сырья. В последнее время ДДП все чаще применяется для анализа высокочистых веществ, экологических и биологических проб. В настоящей работе показаны возможности ДДП для анализа таких проб.

Анализ высокочистых веществ

Поскольку проблема образцов сравнения (ОС) является одной из ключевых при анализе твердых проб, в своей работе мы ориентировались на ОС на основе графитового порошка (ГП). Государственные ОС на основе ГП с разным набором примесей имеются в продаже и выпускаются Уральским государственным техническим университетом. Разработка методик анализа порошковых проб сводилась к выбору коэффициента разбавления пробы спектроскопическим буфером (ГП+ NaCl), при котором влияние матрицы на аналитический сигнал элементов в ГП подавляется. Концентрация NaCl в разбавленной пробе и ОС составляла 15%. Было установлено, что для оксида теллура достаточно 2-х-кратного, а для галлия и оксида индия – 4-х-кратного разбавления пробы буфером [1- 3]. Пределы обнаружения (ПО) ~ 30 примесей составляют 0,01-1 мкг/г при введении в плазму 20 мг пробы и могут быть снижены при увеличении навески анализируемой пробы.

Использование ОС, имитирующих основной состав пробы, позволяет существенно упростить проведение анализа. Такой подход мы применили для анализа диоксида германия (GeO₂), используемого в синтезе сцинтилляционных монокристаллов германата висмута. Для приготовления ОС использовали высокочистый GeO₂, предварительно проанализированный в дуге постоянного тока после концентрирования примесей путем отделения основы [4], и ОС на основе ГП с концентрацией примесей в диапазоне 0,01-100 мкг/г и добавкой 15% NaCl. ОС на основе ГП смешивали 1:1 с GeO₂. Таким образом, ОС содержали 50 % GeO₂, 7,5 % NaCl и ГП. Пробоподготовка заключалась в смешивании анализируемой пробы с буфером (С+15% NaCl) в соотношении 1:1. ПО примесей в GeO₂ составили 0,01-1 мкг/г при введении в плазму 50 мг пробы. ПО ряда примесей в GeO₂, полученные прямым ДДП-АЭС методом, а также методами ИСП-АЭС и ИСП-МС после автоклавного растворения GeO₂ [5], приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, ПО многих примесей, полученные ДДП-АЭС, сопоставимы или даже ниже ПО, полученных

ИСП методиками, хотя разрешающая способность и спектральный диапазон используемого нами модернизированного с помощью анализатора МАЭС спектрографа PGS-2 хуже, чем у ИСП спектрометра.

Таблица 1 Пределы обнаружения примесей (мкг/г) в GeO_2 , полученные разными методами

Элемент	ДДП-АЭС	ИСП-АЭС*	ИСП-МС**
Ag	0.008	–	0.04
Al	0.15	1	1
As	5	–	47
B	2	0.8	0.8
Ba	0.4	0.1	0.1
Be	0.02	–	0.0006
Ca	2.5	2	–
Cd	0.04	–	0.04
Co	0.06	–	0.03
Cr	0.2	1	1
Cu	0.1	0.2	0.2
Fe	0.3	2	–
Ga	0.04	–	0.9
Mg	0.1	0.2	0.2
Mn	0.02	0.5	0.5
Mo	0.03	–	0.005
Ni	0.04	1	1
Pb	0.15		0.15
Sn	0.15	–	0.05
Ti	0.15	0.5	0.5
Tl	0.1	–	0.00005
V	0.05	0.7	0.7
Zn	0.3	0.2	0.2

* – анализируемый раствор содержал 1% Ge

** – анализируемый раствор содержал 0.1% Ge

Аналогичный подход был использован и для анализа оксида висмута (Bi_2O_3), также применяемого в синтезе монокристаллов германата висмута. В таблице 2 сопоставлены ПО ряда примесей, полученные ДДП-АЭС и лазерно-ионизационной масс-спектрометрией (ЛИМС), используемой в практике аналитической лаборатории института для прямого анализа проб.

Таблица 2 Пределы обнаружения примесей (мкг/г) в Bi_2O_3

Элемент	ДДП-АЭС	ЛИМС[6]
Ag	0.01	0.2
Al	0.07	0.1
Ca	1	0.1
Cd	0.06	0.3
Co	0.08	0.1
Cr	0.2	0.4
Cu	0.1	0.5
Fe	0.3	0.1
Ga	0.09	0.1
In	0.15	0.1
Mg	0.1	0.05
Mn	0.02	0.1
Ni	0.1	0.2
Pb	0.07	не опр
Ti	0.1	0.1
Zn	0.2	0.2

В целом, ДДП-АЭС обеспечивает ПО примесей, сопоставимые или более низкие, чем ЛИМС. Только для таких распространенных примесей как Ca, Mg и Fe, присутствующих в ГП, ПО несколько выше. Таким образом, ДДП позволяет реализовать простые и экспрессные методики анализа высокочистых оксидов с ПО примесей 0,01-1 мкг/г. Использование спектрометра с лучшим разрешением и более широким спектральным диапазоном позволит значительно снизить ПО ряда примесей.

Анализ биологических проб

В аналитической лаборатории ИНХ СО РАН плазматрон был впервые применен для прямого анализа биологических проб. Разработаны методики прямого анализа разнообразных растительных материалов и органов животных [7], костной ткани [8], цельной крови [9], сыворотки и плазмы крови [10]. Для анализа высушенных и растертых в порошок тканей использовали образцы сравнения на основе ГП, содержащего 15% NaCl. При разработке методик изучалось влияние разных биологических матриц на аналитический сигнал элементов в ГП: крахмала, печени крысы, кости, лиофилизированной цельной крови. Показано, что 10-кратного разбавления пробы буфером достаточно для устранения влияния органической матрицы. Несмотря на универсальный подход к анализу разных проб, каждый из исследуемых объектов вносит свои коррективы в методику анализа. Так, было установлено, что достаточно 4-кратного разбавления костной ткани буфером для определения широкого круга микроэлементов в кости, однако при этом наблюдается систематическое занижение результатов анализа таких элементов как Ba, Mg и Sr. Найдено, что занижение результатов анализа этих элементов обусловлено неполным испарением минеральной составляющей кости – гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Чтобы обеспечить более эффективное испарение пробы, снижали расход транспортирующего газа, увеличивая время пребывания пробы в зоне возбуждения, либо проводили предварительную обработку пробы азотной кислотой с последующим прокаливанием. Важным фактором, влияющим на аналитический сигнал, является также размер частиц. Установлено, что условия, выбранные для анализа печени, почек, сердца (10-кратное разбавление буфером, размер частиц 20-30 мкм) дают заниженные результаты при анализе мозга и мышечных тканей, имеющих больший размер частиц (100-200 мкм) и большую термическую устойчивость. Уменьшая расходы транспортирующего газа, можно добиться эффективного испарения таких проб.

Разработанные методики нашли применение в медико-биологических экспериментах с маленькими экспериментальными животными, благодаря возможности анализа малых навесок проб. Так, для определения основных биогенных элементов крови (Fe, P, Ca, Mg, Zn и Cu) достаточно 20-50 мкл крови, а для анализа органов животных – 5-10 мг высушенной пробы.

Все результаты, представленные в данной работе, выполнены на плазматроне старой конструкции. Все дальнейшие исследования будут проводиться на новом плазматроне, разработанном фирмой «ВМК-Оптоэлектроника».

Литература

1. Заксас Н.П., Комиссарова Л.Н., Шелпакова И.Р. Атомно-эмиссионный спектральный анализ высокочистого диоксида теллура с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазматроне // Аналитика и контроль, 2005, т. 9, №3, с. 240-244
2. Shelpakova I.R., Zaksas N.P., Komissarova L.N., Kovalevskij S.V. Spectral methods for analysis of high-purity gallium with excitation of spectra in the two-jet arc plasmatron // J. Anal. At. Spectrom., 2002, V.17, p. 270-273
3. Заксас Н.П., Комиссарова Л.Н., Шелпакова И.Р. Анализ индия и его оксида с использованием двухструйного дугового плазматрона // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2007, т. 73, Спец. выпуск, с. 89-92

4. Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Определение примесей в высокочистом диоксиде германия атомно-эмиссионным спектральным методом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2009, т.75, № 16, с.7-10
5. Карандашев В.К., Безруков Л.Б., Корноухов В.Н. и др. Анализ образцов германия и диоксида германия методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии // Журн. аналит. хим., 2009, т.64, № 3, с. 274-282
6. Шелпакова И.Р., Чанышева Т.А., Цыганкова А.Р. и др. Атомно-эмиссионный спектральный анализ оксида висмута с концентрированием примесей реакционной отгонкой основы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2007, т. 73, № 8, с. 15-20
7. Заксас Н.П., Султангазиева Т.Т., Корда Т.М. Использование двухструйного дугового плазмотрона для определения микроэлементного состава порошковых биологических проб // Журн. аналит. хим. , 2006, т. 61, №6, с. 632-637
8. Zaksas N.P., Sultangazieva T.T., Gerasimov V.A., Determination of trace elements in bone by two-jet plasma atomic emission spectrometry // Anal. Bioanal. Chem., 2008, V.391, p. 687-693.
9. Zaksas N.P., Gerasimov V.A., Nevinsky G.A. Simultaneous determination of Fe, P, Ca, Mg, Zn and Cu in whole blood by two-jet plasma atomic emission spectrometry // Talanta, 2010, V.80, p. 2187-2190
10. Tolmacheva A.S., Zaksas N.P., Buneva V.N. et al. Oxidoreductase activities of polyclonal IgGs from the sera of Wistar rats are better activated by combinations of different metal ions // J. Mol. Recognit., 2009, V. 22, p. 26-37

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА (ОБЗОР)

А.И. Сапрыкин

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3, saprykin@niic.nsc.ru*

В качестве метода определения химического состава веществ атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) была впервые предложена и использована Г. Кирхгофом и Р. Бунзеном в 1859 г. Первым источником возбуждения, с которого ~150 лет назад началась эра атомно-эмиссионного спектрального анализа, было пламя газовой горелки. Благодаря технической простоте, высокой стабильности ($s_r = 0,05-0,01$) и широкому интервалу температур (от 2000 до 5000 К) этот источник позволяет эффективно возбуждать аналитические линии элементов с низкими и средними энергиями возбуждения и решать задачи по определению содержания щелочных и щелочноземельных металлов в растворах. Следует отметить, что линейный диапазон определяемых концентраций ограничен реабсорбцией и составляет не более 3 порядков величины, а высокий молекулярный фон ограничивает пределы обнаружения до 0,01–1 мкг/мл.

В 40–60 гг. прошлого века с развитием электротехники, совершенствованием оптических схем приборов, использованием фотографических и электронных (ФЭУ) детекторов излучения в АЭС стали активно использоваться различные варианты дуговых и искровых источников возбуждения. Эти источники, главными достоинствами которых являются универсальность (т.е. возможность выполнения анализа веществ в различном агрегатном состоянии), многоэлементность (до 50 элементов одновременно) и низкие пределы обнаружения элементов (абсолютные $n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-9}$ г, относительные $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-5} \%$ мас) сделали АЭС методом основным инструментом количественного химического анализа (КХА) металлов, сплавов и минерального сырья. Большой вклад в развитие АЭС внесли советские ученые Г.С. Ландсберг, А.Н. Зайдель, Х.И. Зильберштейн и многие др.

С 80–90 гг. доминирующим источником возбуждения в АЭС становится индуктивно связанная плазма (ИСП), причем первые работы по ИСП-АЭС были выполнены как советскими (Г.И. Бабат, М.Э. Брицке, В.М. Гольдфарб с соавторами), так и зарубежными (С.Т. Барри, В.А. Фассел и др.) учеными. Отсутствие электродов, широкий (5–6 порядков) линейный динамический диапазон, высокая эффективность возбуждения большинства элементов, низкий уровень молекулярного фона, стабильность аргоновой

плазмы, простота градуировки сделали метод ИСП-АЭС одним из наиболее чувствительных (относительные пределы обнаружения 10^{-8} – 10^{-6} % или 0,1–10 нг/мл) и точных ($s_r = 0,05$ – $0,01$) методов многоэлементного анализа растворов, успешно конкурирующим с твердотельной масс-спектрометрией (МС). На смену фотопластинкам и ФЭУ пришли фотодиодные линейки (МАЭС) и матрицы, включающие тысячи светочувствительных элементов. Новые способы регистрации существенно упростили процесс обработки спектральной информации и получения количественных данных с использованием персональных компьютеров.

В последние годы проявляется интерес к аналитическому использованию одного из самых первых источников возбуждения излучения для АЭС — тлеющему разряду в разряженном газе (обычно в аргоне). Этот источник обладает уникальными возможностями для прямого анализа твердых образцов без предварительной химической подготовки. Для тлеющего разряда характерны низкая интенсивность фона, высокая эффективность возбуждения и ионизации практически всех элементов Периодической таблицы (исключая инертные газы) и значительно более длительное, по сравнению с другими источниками возбуждения, нахождение атомов аналита в аналитической зоне (~ 1 с), малый энергетический разброс атомов и ионов плазмы (~ 5 эВ) при высокой температуре (~ 5000 К) и плотности электронов (10^{15} – 10^{16} см $^{-3}$), узкие неабсорбированные спектральные линии, что обеспечивает низкие абсолютные ($n \cdot 10^{-9}$ – $n \cdot 10^{-11}$ г) пределы обнаружения, высокую повторяемость аналитического сигнала ($s_r = 0,005$ – $0,01$) и широкий (до 6 порядков) линейный динамический диапазон. Разнообразие способов возбуждения тлеющего разряда в аргоне: разряд постоянного тока, импульсный тлеющий разряд, радиочастотный тлеющий разряд, тлеющий разряд в полой катодной трубке, планарный магнетрон и др. делают этот источник перспективным для решения одной из наиболее актуальных аналитических задач — изучения распределения основных (включая газообразующие) и примесных компонентов в тонких пленках и покрытиях с послойным разрешением от единиц нм до единиц мкм.

ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ КИНЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРАЛЬНОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ

С.Б. Заякина¹, Г.Н. Аношин¹, В.А. Лабусов^{2,3}, А.Н.Пустьмаков^{2,3}, А.Ф. Веряскин^{2,3}

*1 – Институт геологии и минералогии им. акад.В.С. Соболева СО РАН,
zayak@uiggm.nsc.ru*

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

В области физических и химических наук значительные усилия направлены на исследования, связанные с определением и созданием условий и процессов при которых образуются и стабильно существуют наночастицы благородных металлов (БМ). В современной геологии одно из наиболее развивающихся направлений связано с изучением природных наночастиц БМ. Наночастицы и «нанопроцессы» играют значительную роль в различных геологических процессах [1]. Большое внимание исследователей к наноразмерной форме нахождения элементов в природе не случайно еще и потому, что этот класс «соединений» оказался наиболее слабо изученным.

Данные о составе и структуре наночастиц позволяют получить новую информацию о геологических процессах и условиях формирования полезных ископаемых. В геологических процессах до сих пор не определены условия транспорта, отложения, рассеяния и концентрирования различных типов наночастиц (кластеры благородных металлов и углерода; нанокompозиты с благородными металлами в виде «сплава» или «ядро-оболочка»; элементоорганические соединения и другие). Изучение нахождения благородных металлов в горных породах и рудах в виде наночастиц требует разработки новых прецизионных инструментальных методов анализа.

Способ регистрации атомно-эмиссионных спектральных линий БМ от отдельных частичек пробы, так называемый сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ (СЭСА), разработан в самом начале 60-х г. прошлого века (Б.Бинек., Я. Д. Райхбаум, С.И. Прокопчук и др.). Этот метод является одним из наиболее перспективных и экспрессных способов определения благородных металлов и других рудных элементов, находящихся в виде самостоятельных минеральных форм в геологических пробах. Основная область применения при поисковых геолого-геохимических и биогеохимических работах традиционного СЭСА - приближенно-количественные определения. Этот метод по ряду причин не нашел еще широкого применения в аналитических лабораториях, особенно ввиду отсутствия серийных приборов.

Разработанный нами кинетический спектральный способ (КСС) определения распределения частиц БМ по массе и концентрации искомым элементов в дисперсной пробе [2] является дальнейшим развитием метода СЭСА [3] на основе применения новой системы регистрации спектров, которая дает принципиально новые возможности для исследования вещества.

Способ КСС реализован на спектрографе ДФС-8 с решеткой 1200 шт/мм (обратная дисперсия 0,3 нм/мм), в кассетной части которого была установлена линейка фотодиодов, и источника возбуждения спектров на основе двухструйного дугового плазмотрона (ДДП) [4]. Программа «Атом», обеспечивающая проведение атомно-эмиссионного анализа, позволяет по результатам измерений построить графики зависимости интенсивности линии определяемого элемента от номера спектра (времени поступления пробы в плазму). Для съемок применяли малую скорость расхода пробы (10 мг/с). Скорость транспортирующего газа была равна 1 л/мин.

Отличия разработанного КСС перед традиционным СЭСА [3] состоят в следующем:

- регистрируется весь спектральный диапазон и имеется возможность корректно учитывать фон, что существенно уменьшает влияние основы;
- регистрируется весь диапазон интенсивностей спектральных линий,
- анализ ведется в атмосфере аргона, высокая температура плазменного факела ДДП обеспечивает более полное сгорание частиц пробы и уменьшает влияние размера частиц на результаты анализа;
- регистрация спектрального диапазона, включающего аналитические спектральные линии всех искомых элементов, позволяет вести одновременное определение концентраций этих элементов;
- последовательная регистрация набора спектров пробы (1000 спектров и более) одновременно во всём рабочем спектральном диапазоне обеспечивает регистрацию аналитических спектральных линий всех искомых элементов в течение времени ввода пробы. Время регистрации 1 спектра составляет 5мс, что в 20 раз меньше, чем указанное в патенте RU 2248556 C2 (Аполицкий В.Н., 20.03.2005).

Измерение интенсивности аналитических линий в каждом спектре с учётом фона под линией позволяет построить графики изменения концентраций искомых элементов от времени поступления пробы в плазму с помощью предварительно полученных градуировочных зависимостей. Использование этих зависимостей с учётом массы пробы, вводимой в плазму за время регистрации одного спектра, позволяет расчётным путём определить массу отдельных частиц БМ и концентрацию искомых элементов в микропорции пробы (10^{-5} г).

В работе представлены результаты исследования проб золото-сульфидных месторождений Восточного Казахстана. Образцы представлены из двух золото-сульфидных месторождений в зонах прожилково-вкрапленной минерализации в черносланцевых толщах Западно-Калбинского золотоносного пояса в Восточном Казахстане. Это месторождение Суздаль, пробы которого SU-23 и SU-24 – сульфидизированный песчаник; SU-27 и SU-29 – брекчированный сульфидизированный углеродистый алевропелит; SU-13, SU-17/х и SU-113/3 – прокварцованная брекчированная сульфидизированная порода. Второе месторождение Большевик представлено образцом Б-8, сульфидизированный углеродистый сланец.

На рис.1 показаны изменения интенсивности линии золота Au 267,595 нм, в течение времени ввода пробы в аналитическую зону ДДП. Время экспозиции 1 спектра 6 мс, регистрировали 1000 спектров.

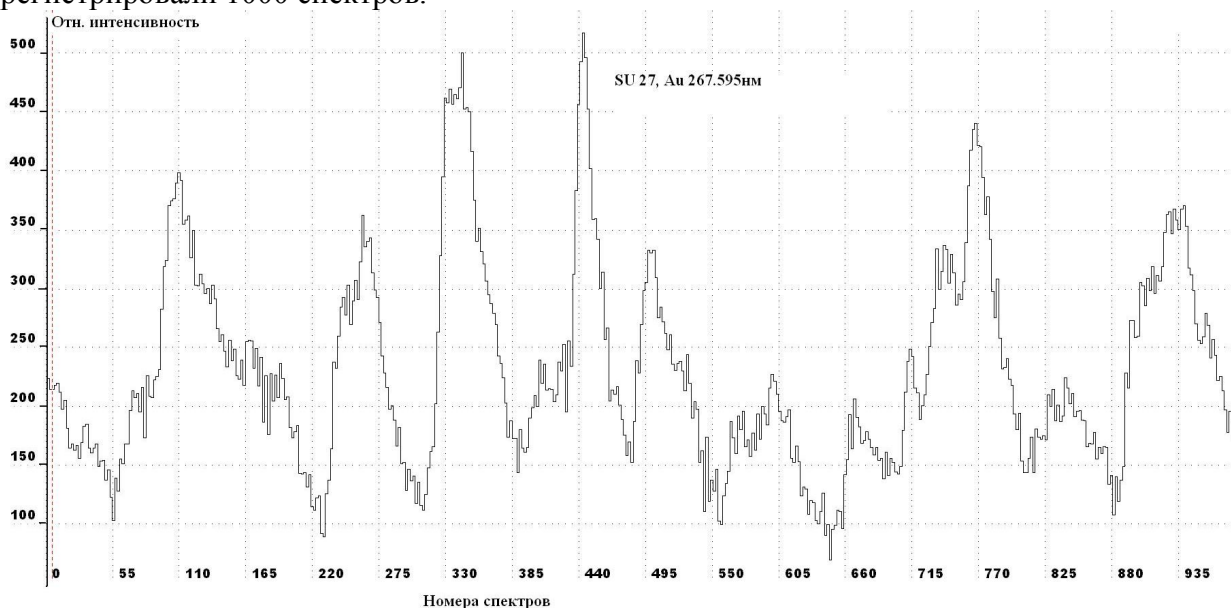


Рис.1. Изменение интенсивности линии золота в течение времени ввода пробы (брекчированный сульфидизированный углеродистый алевропелит)

В таблице 1 приведены рассчитанные массы частиц золота в пробе (брекчированный сульфидизированный углеродистый алевропелит). Суммируя массу всех частиц золота в этой пробе и учитывая расход пробы за время экспозиции 1000 спектров, можно рассчитать среднюю концентрацию золота в пробе. Оказалось, что в пределах погрешности результаты, полученные по методике КСС, хорошо совпадают с результатами других методов.

Для проверки правильности разработанного метода одновременно с кинетическим способом было проведено прямое атомно-эмиссионное определение золота в этих пробах по нескольким аналитическим линиям. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 1. Рассчитанные массы частиц золота в пробе SU 27

№ частицы	масса золота, нг	№ частицы	масса золота, нг
1	0,24	27	0,26
2	0,71	28	0,43
3	2,46	29	6,30
4	9,74	30	5,28
5	118,29	31	5,48
6	58,16	32	4,34
7	81,08	33	22,28
8	8,47	34	7,07
9	1,61	35	9,47
10	41,12	36	0,43
11	46,97	37	1,45
12	3,04	38	50,04
13	0,93	39	14,1
14	0,41	40	12,1
15	1,24	41	55,0
16	1,54	42	2,92
17	1,46	43	0,47
18	0,88	44	0,64
19	0,55	45	6,38
20	0,46	46	4,52
21	1,69	47	3,16
22	1,56	48	6,58
23	2,40	49	10,13
24	1,00	50	9,20
25	0,46	51	7,69
26	0,73	52	6,44
Σ масс частиц			561,35нг
Средние концентрации, рассчитанные:			
кинетическим способом,			10.7 ppm
атомно-абсорбционным методом,			10.6 ppm
атомно-эмиссионным методом,			10.5 ppm

Таблица 2. Результаты прямого атомно-эмиссионного определения золота в пробах (г/т)

проба	Au, 267.595нм	Au, 274.8253 нм	Au, 242.795 нм	среднее	s _r ,%
SU-23	40,4±12,5	45,4±13,6	43,6±12,6	43,1±2,1	5
SU-24	32,7±8,8	31,0±5,6	32,1±2,7	31,9±0,7	2
SU-29	19,9±1,8	19,9±1,8	21,3±1,5	20,7±0,6	3
SU-27	14,0±1,0	11,1±1,1	13,9±0,2	13,0±1,3	10
SU-13	55,3±11,0	54,8±13,7	54,5±15,3	54,9±0,3	1
SU-17/X	112,0±10,7	115,0±10,9	112,0±8,4	113±2	1,5
SU-113/X	25,1±6,3	23,4±4,4	26,8±6,1	25,1±1,4	5

В таблице 3 приведено сравнение результатов определения средней концентрации золота в представленных пробах, полученных разными методами. В пределах погрешности метода результаты определения кинетическим методом достаточно хорошо совпадают с результатами прямого атомно-эмиссионного анализа и метода РФА. Это может говорить об отсутствии систематической ошибки определения масс отдельных частиц золота предлагаемым кинетическим способом.

На рис.2-5 показаны гистограммы распределения крупности золота в исследуемых пробах.

Таблица 3. Сравнение результатов определения содержания золота в пробах различными методами

Проба	Результаты методов(г/г)		
	КСС	Атомно-эмиссионный	РФА
SU -13	53,8±2,5	54,9±0,3	54,8 ±1,6
SU -23	46,2±0.9	43,1±2,1	41,1 ±1,2
SU- 24	31,3±0.5	31,9±0,7	32,2 ± 1,0
SU -27	10.7±0.9	13,0±1,3	10,6 ± 0,3
SU-29	29,6±0,3	27,7±0,6	26,9 ± 0,8
SU-17/x	107,4±2.5	113±2	112 ± 3
SU-113/3	27.8±1.6	25,1±1,4	27,0 ±0,8

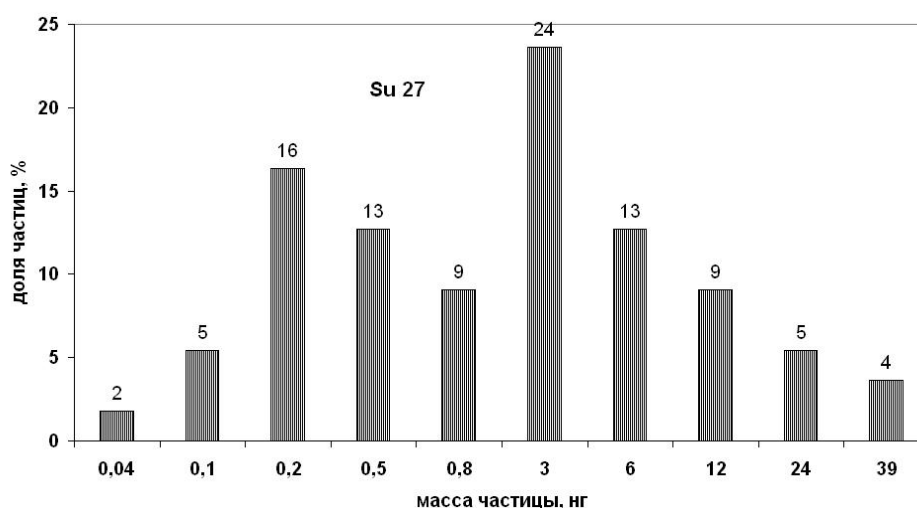


Рис.2. Гистограмма распределения крупности золота в пробе SU-27

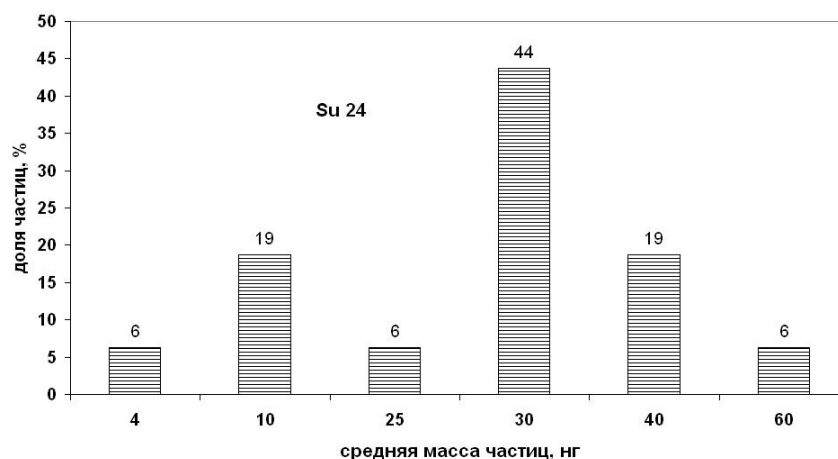


Рис. 3. Гистограмма распределения крупности золота в пробе SU-24 (сульфидизированный песчаник)

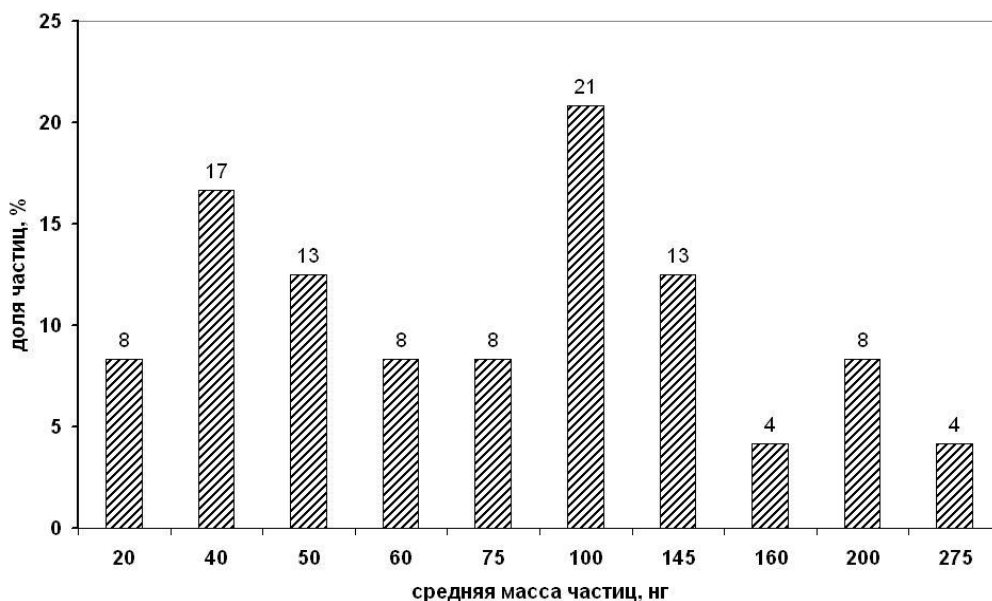


Рис.4. Гистограмма распределения крупности золота в пробе SU-113/3 (прокварцованная брекчированная сульфидизированная порода)

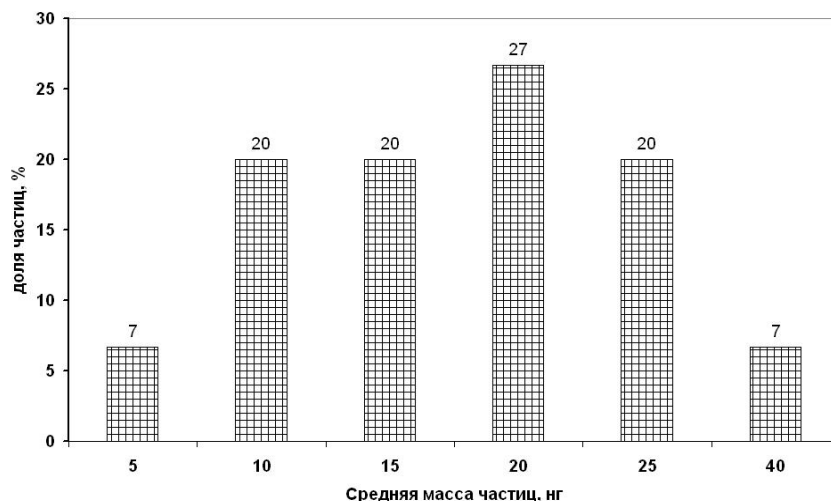


Рис.5. Гистограмма распределения крупности золота в пробе Б-8 (брекчия из обломков углеродистых сланцев)

Таким образом, предложенный способ регистрации дает инструмент для изучения распределений частиц в исследуемом объекте, по данным гистограммы можно судить о массе частиц и концентрации в них БМ. На разработанный метод КСС получен патент РФ. Одновременная регистрация спектра пробы двумя способами дает мощный инструмент геохимикам не только для определения количественного содержания БМ в пробе, но и информацию о формах нахождения элементов в пробе. Для дальнейшего развития данного способа необходимо дальнейшее усовершенствование системы регистрации спектров позволяющее существенно уменьшить время экспозиции до миллисекунд, а также программное обеспечение метода необходимое для автоматического расчета сигналов от отдельных частиц пробы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-05-01130д и программы Президиума РАН № 2010-8.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИГМ СО РАН д.г.-м.н. Константину Романовичу Ковалеву и д.г.-м.н. Юрию Алексеевичу Калинину за предоставленные образцы.

Литература

1. Жмодик С.М., Аношин Г.Н., Заякина С.Б. и др. Роль наночастиц в геологических процессах рассеяния и концентрации благородных и редких элементов // Наука и нанотехнологии. Материалы научной сессии Президиума СО РАН. Новосибирск.2007.С. 208-226.
2. Патент РФ № 2357233.. Способ одновременного определения распределения частиц по массе в дисперсной пробе и концентрации элементов в частице пробы /Заякина С.Б., Лабусов В.А., Аношин Г.Н., Путьмаков А.Н. // заявка №2007124240/28(026399) положительное решение от 27.11.2008, дата подачи заявки 27.06.2007
3. Прокопчук С. И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии / Отв. ред. Л.Л. Петров. – Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. – 64с.
4. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Лабусов В.А., Веряскин А.Ф. Исследование геохимических объектов на новой универсальной установке при одновременном применении двух способов регистрации эмиссионного спектра: сцинтилляционного и интегрального // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Специальный выпуск. С.100-106.

СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВЫХ ПРОБ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАЭС С ВЫСОКИМ ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

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

*Учреждение Российской академии наук Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А, shev@gc.irk.ru*

Развитие методов анализа минерального сырья связано с повышением информативности и достоверности данных, как при определении валовых содержаний, так и при определении состава отдельных фаз или форм присутствия элементов в пробе. В настоящее время установлено, что не только состав, но и размерность фаз определяет направление и особенности массопереноса благородных металлов (БМ) в природных и техногенных процессах. Сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб является методом определения валовых содержаний и минеральных фаз, в состав которых входят БМ без их предварительного выделения.

Дисперсная проба состоит из частиц порошка, представленных минералами и самородными элементами. При непрерывном её введении в электрический разряд каждая частица при пролёте через плазму нагревается и испаряется. Наблюдаемая вспышка (аналитический сигнал) регистрируется как импульс интенсивности на длине волны спектральной линии элемента, из которого состоит частица, в течение некоторого интервала времени. Интенсивность и продолжительность импульса пропорциональны количеству атомов, которые испаряются и высвечиваются при возбуждении во время пролёта частицы через плазму. Излучение области плазмы, которое постоянно регистрируется спектральным прибором, является суперпозицией сплошного спектра дугового разряда и детектора (шум), и импульсов различных частиц (сигнал). Длительность импульса зависит от скорости испарения частицы, то есть от её размера и макросостава (температуры плавления вещества, из которого она состоит), времени нахождения частицы в плазме (скорости вдувания). Модель сцинтилляционного метода основана на пуассоновском распределении и предполагает, что каждая частица в плазме разряда даёт одну вспышку, импульсы не зависят друг от друга, и вероятность одновременно появления нескольких вспышек пренебрежимо мала. Важным достоинством сцинтилляционного способа является значительное снижение пределов обнаружения и определения многих элементов. В отличие от обычных интегральных методов, основанных на накоплении энергии сигналов за некоторый интервал времени t , регистрация отдельных

импульсов излучения позволяет во много раз повышать отношение сигнал – шум. Предел обнаружения полезного сигнала и соответственно определяемого элемента снижается в $\sqrt{t/\tau}$ раз, где τ – средняя длительность вспышки спектральной линии. Если при интегральных способах время накопления составляет 0,1-100 секунд, то длительность вспышек измеряется 10^{-4} – 10^{-3} секунды, и получаемый выигрыш в пределе обнаружения может составлять 10^2 - 10^3 [1].

Сцинтилляционные сигналы могут быть получены с использованием атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного и атомно-флуоресцентного методов анализа. Для этого используются источники возбуждения, такие как ацетилен-воздушное пламя, дуга переменного или постоянного тока, дуговой или СВЧ плазматрон. Для разложения излучения плазмы в спектр используются разнообразные спектрографы и дифракционные монохроматоры. Спектры регистрируются прибором с фотоэлектрической приставкой с различным числом фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), а с помощью интеграторов, дискриминаторов, пересчетных приборов, микро-ЭВМ производится счёт импульсов и измерение интенсивностей вспышек спектральных линий. При этом один ФЭУ (канал) предназначается для вспышек фона, а другие каналы регистрируют вспышки на длинах волн аналитических линий. Учёт вспышек фона проводится установкой выходной щели на участке спектра, свободном от спектральных линий. При такой регистрации и обработке спектров предел определения золота составил 0,03 г/т при $s_r \geq 30$ % и результаты с 0,1 г/т удовлетворяют требованиям точности количественного анализа при двух параллельных определениях [1]. Дальнейшее снижение пределов определения и повышение точности измерений связано с выбором оптимальных условий анализа и совершенствованием измерительной схемы регистрации аналитического сигнала [2].

В современном приборостроении для АЭА фотоэлектронные умножители вытесняются многоканальными регистраторами на основе твёрдотельных детекторов (матрицы с переменнo-зарядовой инжекцией или связью, фотодиодные линейки). На основе фотодиодных линеек был разработан многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС) с высоким временным разрешением (1-4 мс). Новые аппаратные решения для осуществления высокоскоростной регистрации и последующей компьютерной обработки спектров потребовали совершенствования программного обеспечения. Некоторые особенности регистрации и обработки сцинтилляционных спектров реализованы в программе «Атом 3.2» [3].

Многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС) с высоким временным разрешением (1-4 мс) установлен на спектрограф СТЭ-1 (плоская решетка 600 штр./мм в

комбинации с кварцевой призмой) с трёхлинзовой системой освещения. Для получения атомно-эмиссионных спектров порошковых проб применяется установка «Поток» с электродуговым генератором «Шаровая молния». Высокоскоростной анализатор МАЭС включает четыре высокочувствительные фотодиодные линейки с размером диода 12,5 мкм × 4 мм (высота). Каждая линейка регистрирует спектральный диапазон, в котором находятся аналитические линии золота и серебра, а также платины, палладия, родия и рутения (рис. 1). Ограничением данного оборудования является сужение в 10 раз регистрируемого спектрального диапазона при уменьшении базовой экспозиции (или увеличении временного разрешения) записи спектра до 1 мс на каждой линейке, а объём сохраненной информации при регистрации одной последовательности спектров увеличивается в зависимости от величины базовой экспозиции в 2,5-3 раза [4]. Поэтому выбрана базовая экспозиция составляет 4 мс. Обработка спектров осуществляется в коммерческом программном обеспечении «Атом» и Excel.

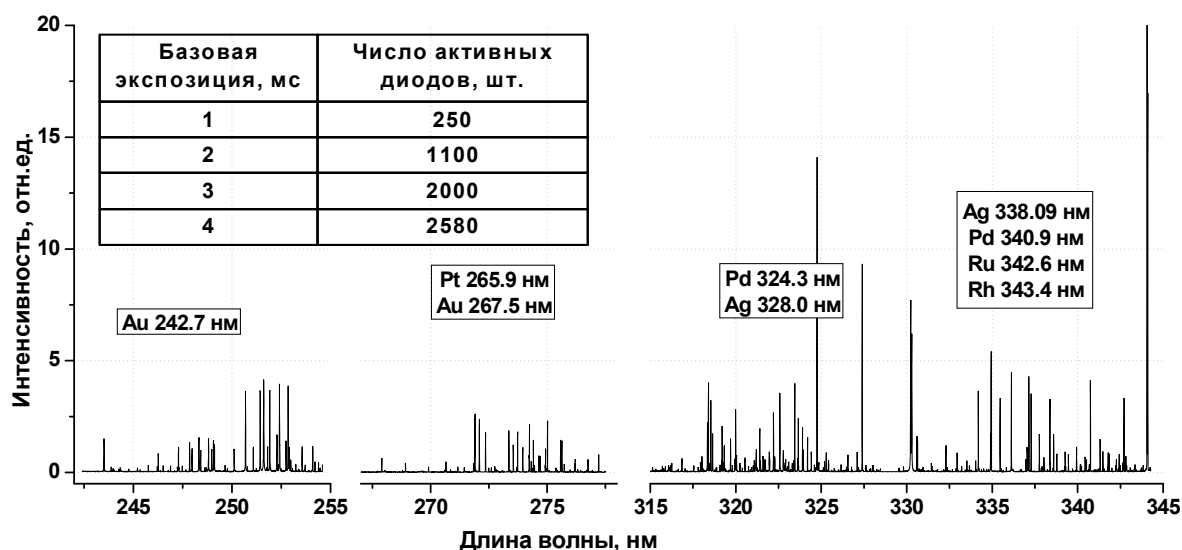


Рис. 1. Регистрируемый спектральный диапазон

Среди объектов применения САЭА особое место занимают золотосодержащие руды и продукты технологических процессов переработки благороднометаллических руд, источников вторичного сырья БМ. В настоящее время для их определения используют пробирный, химико-спектральные методы анализа, применение которых связано с большими затратами. Создание и разработка прямых способов определения содержания БМ в рудах является одной из актуальных задач аналитиков. Переход на современное компьютеризированное спектральное оборудование открывает новые аналитические возможности сцинтилляционного способа атомно-эмиссионной спектрометрии, но для применения в рутинном анализе требует дальнейших исследований.

В представленном докладе исследованы статистические свойства аналитического сигнала в сцинтилляционном дуговом атомно-эмиссионном анализе при использовании оборудования ООО «ВМК-Оптоэлектроника» для улучшения пределов и точности результатов определения валовых содержаний золота, серебра, платины и палладия в геологических образцах.

Одновременное сцинтилляционное определение золота, серебра, платины и палладия отрицательно сказывается на диапазоне определяемых содержаний и точности результатов, поэтому в работе исследованы две методические задачи определения (1) золота–серебра и (2) платины–палладия в спектрах, полученных при постоянном или переменном токе. Обеспечение достоверных результатов исследования достигается регистрацией в каждом спектре групп линий аналитов, контрольных линий интерферентов, а также групп реперных линий; составлением набора стандартных образцов для градуирования и контроля качества результатов в диапазонах содержаний от кларковых до рудных.

Для всех аналитов сцинтилляционный режим записи аналитического сигнала расширяет диапазоны определяемых содержаний по сравнению с интегральным режимом за счёт снижения пределов определения, которые достигаются при учёте индивидуального порогового значения интенсивности фона (нулевой порог – Pr_0), чтобы исключить в зарегистрированной последовательности спектров ложные шумы, которые могут быть приняты за вспышки частиц БМ. При расчёте нулевых порогов необходимо отсеять сплошной фон, зависящий от макросостава образца, и вспышек крупных частиц. Величину нулевого порога для каждой линии аналита рассчитывали отдельно в соответствии с алгоритмом из [4] по 3σ -критерию ($Pr_0 = 3 \times \text{СКО}$). Величина среднего квадратичного отклонения (СКО) аналитического параметра вычислена по десяти-двадцати спектрам выгорания стандартных образцов. Спектры были неоднократно зарегистрированы для разных режимов работы установки «Поток». После нахождения значений нулевых порогов для всех исследуемых линий БМ, строились градуировочные графики. Их статистические характеристики (диапазон определяемых содержаний, СКО градуировки, угол наклона градуировочного графика) сравнивались для постоянного и переменного тока, интегрального и сцинтилляционного способов записи спектров. Для сцинтилляционного способа также исследована применимость двух алгоритмов обработки слабых сигналов – стандартный и расширенный. Улучшение статистических характеристик градуировочных графиков для линий золота, серебра, платины достигается по сцинтилляционным спектрам, полученным при переменном токе, с использованием расширенного алгоритма

для выявления слабых сигналов аналита на уровне шума и сглаживанием больших влияний интерферентов, тогда как характеристики градуировочных графиков для линии палладия лучше по сцинтилляционным спектрам, обработанным в стандартном алгоритме.

Таким образом, было достигнуто снижение пределов определения сцинтилляционного анализа (Au 0,004; Ag 0,05; Pd 0,0013; Pt 0,03 г/т) и приближение их к теоретическим значениям [1]. Полученные пределы определения сопоставимы с пределами обнаружения таких широко используемых в геологии методов как: экстракционно-атомно-абсорбционная, сорбционно-атомно-эмиссионная или экстракционно-атомно-эмиссионная спектрометрия, несмотря на то, что переводение проб в раствор и отделение БМ от макрокомпонентов пробы не требуется. Это преимущество делает возможным прямое определение золота, серебра и платиновых металлов в трудновскрываемых горных породах и рудах сложного состава.

Практическое применение сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ получил для оценки состава фаз размером более 2 мкм, представленных частицами самородных металлов: золота, серебра и элементов платиновой группы, – или их минералов. Для этого были установлены зависимости интенсивности импульсов частиц золота и серебра от их диаметра по сцинтилляционным спектрам, полученным при постоянном и переменном токе. Найденные функциональные зависимости использованы для задания "верхних" пороговых значений в программе «Атом», чтобы классифицировать и подсчитать количество импульсов от золотых и серебряных частиц на заданных длинах волн в пяти диапазонах крупности частиц, например: 2-6; 6-10; 10-16; 16-22; > 22 мкм. Правильность предложенных способов обработки аналитических сигналов подтверждена близостью рассчитанной зависимости распределения частиц по крупности, полученной при переменном токе, с данными сертификата СО ОВН-Au (МНР) (рис. 2) [5].

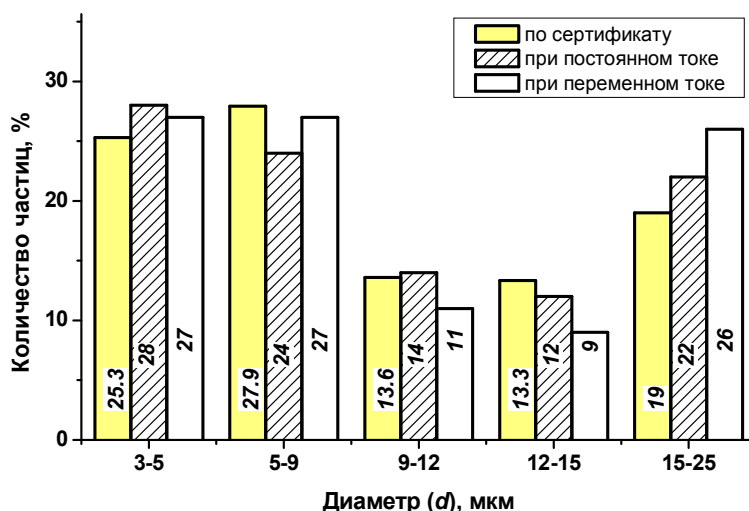


Рис. 2. Распределения Au-частиц в СО ОВН-Au при разных способах получения спектра

Известно, что пределы определения золота зависят от числа импульсов, накапливаемых при регистрации. Объем испытаний можно увеличивать за счет числа параллельных определений. Чтобы найти необходимое количество параллельных определений одной и той же пробы для получения результата с необходимой точностью, исследовали распределение частиц по крупности и оценили правильность определения содержаний золота и серебра в различных СО. Установлено, что для образцов с содержанием Au менее 0,45 г/т, при сцинтилляционном определении, необходимо проводить четыре параллельных определения в единичном измерении для установления распределения по крупности, тогда как для нахождения распределения Ag-частиц достаточно двух параллельных в единичном измерении.

Литература

1. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа – М.: Наука, 1980. – 159 с.
2. Прокопчук С. И., Сайченко А.Н, Лончих С.В. Сцинтилляционный спектральный анализ с двухструйным плазмотроном в качестве источника возбуждения спектров // XIX Всесоюзный съезд по спектроскопии: спектральный анализ. Ч. 5. – Томск, 1983. – С. 237-239.
3. Сайт ООО "ВМК-Оптоэлектроника" [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.vmk.ru>. (дата обращения: 23.05.2011).
4. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. – 2010. – Т. 14, № 4. – С. 186-200.
5. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. – 2010. – Т. 14, № 4. – С. 201-213.

ВЫСОКОСКОРОСТНЫЕ АНАЛИЗАТОРЫ МАЭС С ИНТЕРФЕЙСОМ GIGABIT ETHERNET

Д.О. Селюнин^{1,2}, С.А. Бабин^{1,2}, В.А. Лабусов^{1,2}

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

В настоящее время при проведении атомно-эмиссионного спектрального анализа получили широкое распространение многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров (анализаторы МАЭС) [1]. Анализаторы создаются на основе многоэлементных полупроводниковых детекторов излучения – линеек фотодиодов, сигнал с которых преобразуется в цифровую форму в блоке электронной регистрации. Данные с блока электронной регистрации передаются для дальнейшей обработки и хранения в компьютер. В каждом анализаторе, в зависимости от решаемой задачи, используется сборка из нескольких линеек (от 1 до 24 шт.). Каждая линейка содержит 2580 светочувствительных элементов. Считывание фотодиодных линеек производится последовательно посредством 16-битного АЦП, с частотой 1 МГц. При этом минимальное время экспозиции зависит линейно от количества используемых линеек в сборке. Так, для сборки, состоящей из 24 линеек фотодиодов, минимальное время экспозиции составит около 160 мс. Однако для решения ряда задач, например, определение содержаний микропримесей в геологических пробах методом скантингационного атомно-эмиссионного спектрального анализа (САЭС), требуется снижение времени экспозиции до единиц миллисекунд [2].

Для проведения САЭС был разработан анализатор МАЭС, состоящий из четырех линеек фотодиодов, с минимальным временным разрешением 1 мс для спектрометра СТЭ-1 [3]. В нём использована параллельная схема считывания сигналов с фотодиодных линеек. Сигнал с каждой линейки оцифровывается своим АЦП и оцифровка происходит одновременно, поэтому снижается время экспозиции, но при этом увеличивается объем передаваемых данных за единицу времени. Для передачи данных в компьютер применён типовой интерфейс анализатора МАЭС, основанный на протоколе Fast Ethernet. Пропускная способность этого интерфейса составляет не более 60 Мбит/с. Анализатор используется в составе установки САЭС в Институте геохимии имени А.П. Виноградова (ИГХ СО РАН, г. Иркутск) для разработки методики по определению содержания Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Rh в рудах, достигнутые результаты изложены в статьях [4,5].

При проведении геологоразведочных работ требуется одновременное определение десятков элементов, поэтому возникает потребность в приборе с большим количеством линеек фотодиодов. Увеличение количества линеек в схеме с параллельным чтением ведет к увеличению объема передаваемых данных в единицу времени. Так уже анализатор для спектрометра «Гранд», состоящий из 12-ти линеек, при времени аналогово-цифрового преобразования 1 мкс создаёт пиковый поток данных в 192 Мбит/с и требует использования более быстросрабатывающего интерфейса, чем Fast Ethernet.

Цель работы – информировать специалистов о разработке нового анализатора МАЭС, который обладает возможностью осуществлять одновременную регистрацию спектра при помощи 12-ти линеек фотодиодов (30 тыс. каналов) и минимальном времени экспозиции 3 мс.

Структурная схема нового высокоскоростного анализатора МАЭС приведена на рис. 1. Анализатор состоит из многокристальной сборки (МС), блока электронной регистрации (БЭР) и компьютера с программным обеспечением для проведения атомно-эмиссионного анализа (ПО «Атом»). Многокристальная сборка состоит из набора линеек фотодиодов, расположенных на едином основании и охлаждаемых холодильниками Пельтье. Сигнал с каждой линейки усиливается своим усилителем и преобразуется в

цифровую форму своим АЦП. Оцифрованные данные мультиплексируются контроллером многокристальной сборки и передаются в БЭР. Помимо этого контролер формирует управляющие сигналы для чтения линеек и считывает показания с датчиков давления и температуры многокристальной сборки. БЭР содержит контроллер, блок связи с ПК, блок стабилизации температуры, блок сопряжения с внешними устройствами. Блок связи с ПК реализует интерфейс МАЭС, который обеспечивает связь котроллера БЭР с ПО «Атом». Контроллер формирует команды для контроллера МС, отправляет оцифрованные данные, используя блок связи с ПК, предоставляет данные для блока стабилизации температуры и блока сопряжения с внешними устройствами. Блок стабилизации температуры регулирует ток в холодильниках Пельтье в зависимости от показаний датчиков температуры. Блок сопряжения с внешними устройствами используется для взаимодействия с внешними устройствами, например для запуска источника возбуждения спектра или управления шторкой входной щели.



Рис. 1. Структурная схема анализатора с параллельной схемой чтения

Выше было отмечено, что скорость передачи данных по интерфейсу Fast Ethernet ниже требуемой для нового высокоскоростного анализатора и необходимо использовать более быстрый интерфейс, удовлетворяющий следующим критериям: пропускная способность не менее 192 Мбит/с, наличие гальванической развязки, длина кабеля связи не менее 10 метров. Гальваническая развязка необходима для снижения уровня электромагнитных помех при использовании таких источников возбуждения спектров, как электрическая дуга.

Интерфейсами, удовлетворяющими налагаемым требованиям, являются: InfiniBand, HIPPI-800, Gigabit Ethernet, Myrinet 2000, Giganet cLAN, QsNetII. Все они обладают скоростью передачи от 800 Мбит/с и выше, имеют гальваническую развязку и максимальную длину кабеля связи несколько десятков метров. Также существуют вариации данных интерфейсов, использующие в качестве среды передачи оптоволокно, что значительно увеличивает дальность связи и позволяет полностью устранить влияние электромагнитных помех. В качестве нового интерфейса для анализаторов МАЭС был выбран Gigabit Ethernet ввиду его высокой распространенности и низкой стоимости

сетевых адаптеров Gigabit Ethernet. Стандарт Gigabit Ethernet предусматривает передачу данных как по витой паре медных проводов (1000BASE-T), так и по оптоволоконному кабелю (1000BASE-SX/LX). Ввиду более низкой стоимости в качестве среды передачи выбрана витая пара.

Реализация протокола транспортного уровня – UDP, используемого им протоколов сетевого уровня ARP, IP, ICMP, а также протокола канального уровня Gigabit Ethernet MAC была выполнена программно на базе программируемой логической матрицы (FPGA). Функции протокола физического уровня Gigabit Ethernet реализует отдельная микросхема (PHY). Прикладные приложения выполняет микропроцессор (DSP), который также отвечает за обмен данными по протоколу UDP, то есть поддержку логики библиотеки BMKhware.dll со стороны блока электронной регистрации.

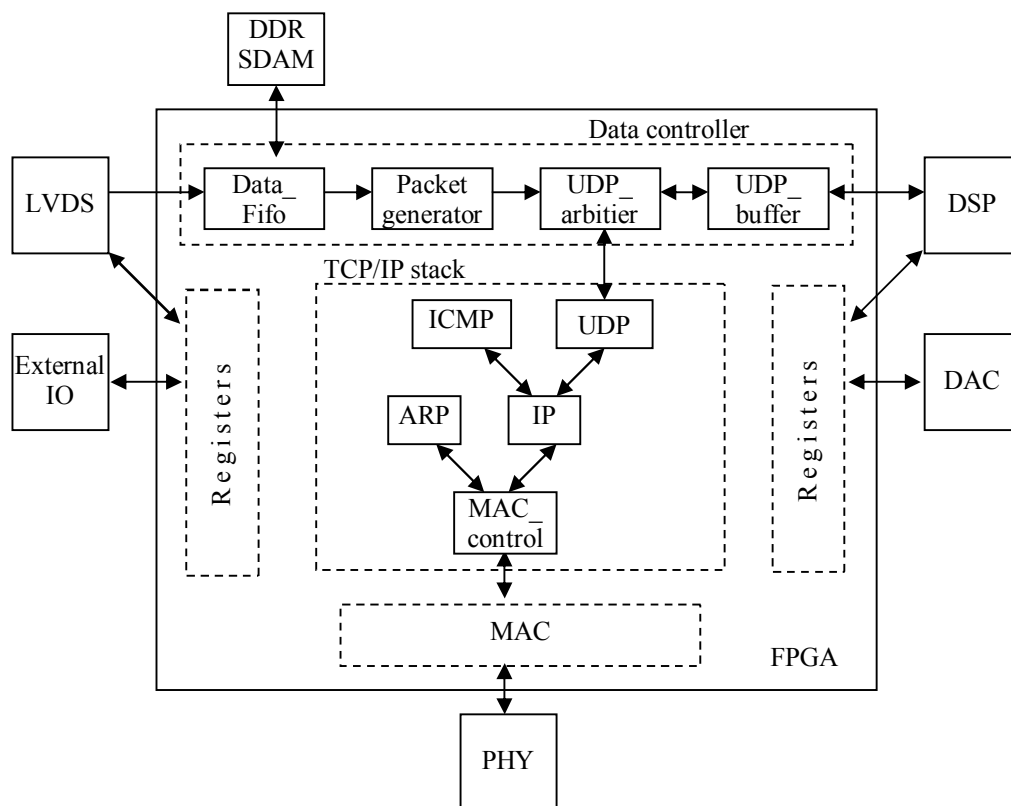


Рис. 2. Структурная схема модулей аппаратного описания FPGA

Структурная схема устройства программируемой логической матрицы (FPGA) приведена на рис. 2. Данные, поступающие из многокристальной сборки через интерфейс

LVDS, буферизуются (модуль Data_fifo), разбиваются на UDP пакеты (модуль Packet_generator) и передаются модулю UDP. Модуль UDP, взаимодействуя с модулями IP и MAC, создает Ethernet пакеты и отправляет их по сети, используя PHY. Передача UDP дейтаграмм командного соединения инициализируется процессором (DSP), который записывает готовые данные для UDP пакета в кольцевой буфер (модуль UDP_buffer), расположенный во внешней области памяти процессора. После чего происходит передача данных из UDP_buffer модулем UDP. Поскольку модули Packet_generator и UDP_buffer используют для передачи модуль UDP, то для поочередного разделения доступа используется модуль UDP_arbitier. Принятые UDP дейтаграммы командного UDP соединения напрямую попадают в UDP_buffer, где происходит чтение и выполнение их микропроцессором. Реализация модулей системы, отвечающих за передачу данных с многокристальной сборки, полностью на FPGA позволяет добиться высокой производительности. Тестирование показало, что максимальная скорость передачи реализованного протокола UDP составляет около 950 Мбит/с. Такой интерфейс может передавать спектральные данные с 50-ти линеек фотодиодов при их параллельном чтении.

Разработан экспериментальный образец высокоскоростного анализатора МАЭС, содержащий 12 линеек фотодиодов расположенных по дуге с радиусом 500 мм. Анализатор обеспечивает регистрацию полного спектра с временем экспозиции 3 мс и до 12 фрагментов спектра с временем экспозиции 1 мс. Анализатор в составе светосильного спектрометра высокого разрешения «Гранд» может быть использован для одновременного определения десятков элементов Периодической таблицы методом САЭС.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2010-8.

Литература

1. Лабусов В.А., Попов В.И., Путьмаков А.Н., Бехтерев А.В., Селюнин Д.О. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 2. С. 110-115.
2. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. М.: Наука. 1980. 159 с.
3. Селюнин Д.О., Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Бабин С.А. Анализаторы МАЭС для получения последовательности атомно-эмиссионных спектров с временем экспозиции 1 мс // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 6. С. 21-25
4. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Кунаев А.Б., Бусько А.Е. Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 4. С. 186-200
5. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 4. С. 201-213

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ГЕНЕРАТОР «ВЕЗУВИЙ-3» И ЕГО АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ

В.М. Боровиков^{1,2}, Д.Петроченко², А.Н. Путьмаков^{1,2}, Д.О. Селюнин^{1,2}

1 – *Институт автоматики и электрометрии СО РАН*

2 – *ООО «ВМК-Оптоэлектроника»*

Дуговой и искровой электрические разряды занимают ведущее положение в качестве источников возбуждения спектра для атомно-эмиссионного спектрального анализа металлических и порошковых проб. Дуговые генераторы, созданные в XX веке, работали на частоте сети питания (50 Гц) и использовали балластный резистор для задания (регулировки) тока дуги. Как следствие, они имели большие габариты, низкий КПД, высокую чувствительность выходного тока к нестабильности питающего напряжения сети и изменениям межэлектродного расстояния. Развитие силовой полупроводниковой техники в 1990-х годах позволило создать генераторы, работающие на частотах более 20кГц и использующие активные регуляторы тока. Такие генераторы имеют малые габариты, высокий КПД (до 90%), низкую чувствительность выходного тока к нестабильности питающего напряжения сети и изменениям межэлектродного расстояния.

Эти принципы были реализованы в генераторе «Везувий» [1]. Более совершенный генератор «Везувий-2» отличался от предшественника наличием встроенного микроконтроллера и искрового режима возбуждения спектра [2]. Управление осуществлялось от компьютера или кнопок, расположенных на передней панели и позволяло быстро задать режим работы: тип и параметры (сила тока, период, скважность и т.д.) разряда. В генераторе «Везувий-2» в качестве регулирующего элемента тока дуги применялся сложный в производстве магнитный усилитель, а так же отсутствовал корректор коэффициента мощности сети. Эти недостатки были устранены при разработке генератора «Везувий-3».

Цель настоящей статьи – ознакомить читателя с устройством и аналитическими возможностями генератора «Везувий-3».

На рис. 1 приведена функциональная схема генератора. Он выполнен в виде двух блоков, связанных между собой двумя кабелями: блок стабилизации тока и блок поджига. Блок стабилизации тока осуществляет генерацию и стабилизацию тока для выбранного типа разряда, а блок поджига обеспечивает высоковольтный разряд для пробоя аналитического промежутка. Блок поджига размещается внутри корпуса спектроаналитического штатива (УШТ, ИВС, «Кристалл» и т.д.), что снижает уровень излучаемых генератором электромагнитных помех, а также исключает необходимость использования высоковольтных кабелей. Блок стабилизации тока включает в себя следующие компоненты: источник низковольтного питания (ИП), блок управления (БУ), входной выпрямитель (ВВ) с корректором коэффициента мощности сети, генератор тока с инвертором (ГТ), разделительный трансформатор (РТ), конвертор тока (КТ).

Источник низковольтного питания предназначен для обеспечения питанием внутренних схем генератора и освещения штатива. Входной выпрямитель с корректором коэффициента мощности сети преобразуют напряжение сети 220 В, 50 Гц в постоянное напряжение 360 В.

Включение в сеть переменного тока нелинейной нагрузки, какой является генератор с преобразованием частоты, приводит к тому, что потребляемый такой нагрузкой ток имеет импульсный характер с большим содержанием высоких гармоник, из-за которых возникают проблемы взаимного влияния при работе различного оборудования. Наличие ККМ во входном выпрямителе устраняет этот недостаток. Потребляемый из сети ток становится синусоидальным, что приводит к снижению уровня помех, отправляемых в

сеть. В результате прибор удовлетворяет требованиям электромагнитной совместимости в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51317.3.2-2006 [3]. Кроме того, это снижает нагрузку на питающую сеть при работе и обеспечивает генератор стабильным питанием при изменении входного напряжения от 150 до 250 В, что существенно снижает требование к параметрам питающей сети, а также уменьшает влияние работы генератора на другие электронные приборы.

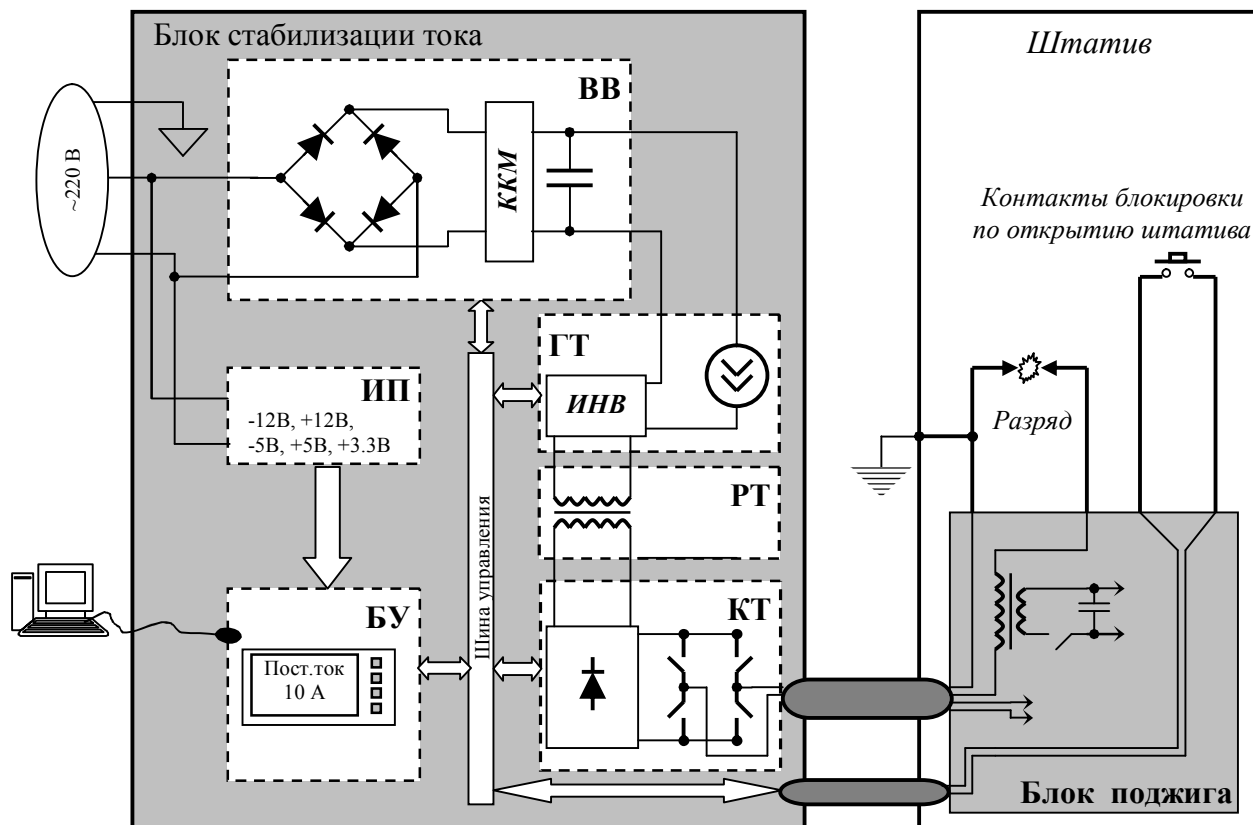


Рис. 1. Функциональная схема генератора «Везувий-3»: ИП – источник низковольтного питания, БУ – блок управления генератором, ВВ – входной выпрямитель с корректором коэффициента мощности сети (ККМ), ГТ – генератор тока с инвертором (ИНВ), РТ – разделительный трансформатор, КТ – конвертор тока

Генератор тока с инвертором преобразует постоянное напряжение 360 В в регулируемый переменный ток с частотой 20 кГц, который устанавливается таким, чтобы сила тока дуги в аналитическом промежутке соответствовала заданной. Разделительный трансформатор, предназначенный для развязки аналитического промежутка от сети питания. Конвертор тока обеспечивает работу прерывистых режимов и изменение полярности рабочего тока. Блок управления обеспечивает связь с компьютером, обработку нажатий кнопок на панели управления, включение генерации тока в соответствии с заданным режимом работы, а также отображение информации на жидкокристаллическом (ЖК) дисплее. По команде «Пуск», поданной с панели управления или от компьютера, включается дуговой или комбинированный разряд с заданными пользователем параметрами. Этот набор параметров называется «режим работы генератора», который может состоять из одной, двух или трёх ступеней. Ступень задаёт на некоторый отрезок времени параметры разряда. Таким образом, параметры дуги или комбинированного разряда могут смениться три раза во время одного запуска генератора. Блок управления контролирует нештатные ситуации: открытие штатива, короткое замыкание электродов, отключение автоматов сети питания, перегрев. Информация об этом отображается на ЖК-дисплее панели управления и на мониторе компьютера. Короткое замыкание электродов

сопровождается подачей звукового и светового сигналов, что облегчает установку необходимого зазора аналитического промежутка.

Выбор способа управления осуществляется кнопкой «Комп/Руч» на передней панели. Компьютерное управление позволяет работать с генератором непосредственно из программного пакета для атомно-эмиссионного анализа «Атом» [4], а так же записывать режимы работы для ручного управления в энергонезависимую память генератора. Связь с компьютером осуществляется посредством широко распространённого интерфейса Ethernet-100 и семейства протоколов TCP/IP. Это позволяет подключить к одной сетевой карте компьютера (с помощью коммутатора Ethernet) генератор и анализатор МАЭС [5] и осуществить их запуск одной командой, что обеспечивает синхронность работы этих приборов. Интерфейс пользователя позволяет создавать новые, редактировать и удалять уже существующие режимы работы генератора.

На рис. 2 представлено окно «Настройка режима работы генератора». Заданный и измеренный ток дуги во время анализа отображаются на экране компьютера и на ЖК-дисплее генератора. К каждому спектру, полученному во время анализа, добавляется информация о работе генератора: режим, измеренные сила тока и напряжение в аналитическом промежутке, температура в критических точках внутри генератора. Это помогает при выяснении причин получения неудовлетворительных результатов анализа, а также позволяет по прошествии времени получить информацию о режиме работы генератора, при котором зарегистрирован спектр. Кроме этого, возможно сохранение в отдельном файле процесса изменения рабочего тока, напряжения в разрядном промежутке и динамики нагрева элементов схем генератора с периодом 0.5 с в течение возбуждения пробы. Полученную информацию можно представить в виде графиков, что помогает в изучении физических процессов возбуждения пробы.

Ступень	1	2	3
Ток, А	3.0	4.0	5.0
Длительность, сек	5.0	5.0	10.0
Импульс, мс	5.0	5.0	5.0
Пауза, мс	5.0	5.0	5.0
Частота, Hz	100.00 Hz	100.00 Hz	50.00 Hz
Средний ток, А	1.50 A	2.00 A	2.50 A

Рис. 2. Вид окна настройки режимов

Ручное управление осуществляется при помощи кнопок и жидкокристаллического (ЖК) дисплея на панели управления и предоставляет возможность автономной работы генератора. Кнопка «Выбор режима» позволяет выбрать один из 8 режимов анализа, записанных предварительно из компьютера. Номер выбранного режима отображается на ЖК-дисплее. Кнопка «Старт» позволяет начать выполнение выбранного режима работы, а кнопкой «Стоп» остановить его выполнение. Возможно дистанционное управление генератором через разъём на задней панели генератора, что иногда необходимо при модернизации старого аналитического оборудования.

Уже при применении первых генераторов Везувий пользователи убедились в лучшей воспроизводимости результатов по сравнению с традиционными, что определялось электронным управлением момента включения и выключения токовых импульсов, а также схемой задания с высокой точностью и стабильностью величины рабочего тока.

Во всех генераторах семейства Везувий имеется возможность изменения величины тока дуги в процессе работы через заранее заданное время. Это позволяет проводить процесс испарения порошковых проб из кратера графитового электрода в первые несколько секунд меньшим или прерывистым током, а затем увеличить рабочий ток до оптимального, что позволяет исключить выбросы пробы из кратера в первые секунды

горения дуги и сократить общее время анализа. Это подтверждается многолетним опытом применения генераторов Везувий на предприятиях атомной промышленности, о чем были доклады на наших симпозиумах.

Определенным преимуществом разработки является низкий уровень шума генератора (особенно в режимах постоянного и переменного тока при $T_{\text{паузы}}=0$, когда поджигающий импульс присутствует только в начале экспозиции), а также надежность и нетребовательность к величине напряжения сети.

Быстродействие полупроводниковых переключающих элементов позволило уменьшить длительность импульса дуги и паузы до 0,5 мс, что актуально при анализе монолитных металлических проб для уменьшения межэлементных влияний. При включении комбинированного разряда вслед за поджигающим импульсом длительностью несколько микросекунд происходит разряд конденсатора 3 мкф, предварительно заряженного до напряжения U_c , значение которого определяет максимальный ток и скорость его нарастания. Энергия, запасенная в конденсаторе, определяется как:

$$Q = C \cdot U_c^2 / 2 \text{ (при } U_c=1000\text{В } Q=1,5\text{дж)}, \text{ а максимальный ток разряда } I_c = U_c / X_c.$$

Напряжение U_c может программироваться в диапазоне 300-1000 В, что позволяет варьировать величиной энергии запасенной в емкости более чем в 10 раз, соответственно и изменяется «жесткость» разряда. Интенсивность спектра в коротковолновой области существенно возрастает при увеличении напряжения на емкости.

Например, при анализе титановых сплавов на ВСМ ПО Ависма и на ГНПП Прометей был выбран режим прерывистой дуги в режиме анализа - 13А 0,5/3 мс. При этом удалось построить единые линейные градуировочные графики для определения большинства примесей и легирующих элементов в титане и его сплавах.

Анализ из *глобулы* благородных и некоторых других чистых металлов (Cu, Ni и т.д.) позволяет на порядок снизить пределы обнаружения микропримесей. На ряде предприятий России удалось улучшить возможности определения микропримесей выбором режима генератора Везувий. Например, на Новосибирском аффинажном заводе для анализа аффинированного золота и серебра выбран режим прерывистой однополярной дуги с параметрами: +12А 20/10 мс.

При совместной работе экспертной системы «Атом» и генератора Везувий-3 в каждом зарегистрированном спектре сохраняются, кроме параметров системы регистрации (длительность обжига, базовая и полная экспозиции, дата и время регистрации данного спектра и др.), режимы работы генератора, а также средние измеренные рабочий ток и напряжение на аналитическом промежутке, температура в критических точках внутри генератора. Кроме этого, возможно сохранение в отдельном файле всего процесса изменения рабочего тока, напряжения в разрядном промежутке и динамики нагрева элементов схемы генератора с периодом 0,5 с. Сохраненную информацию можно представить графически, что помогает аналитику в изучении физических процессов горения анализируемой пробы в электрической дуге.

Открытость программы «Атом» и возможность оперативной смены режимов работы генератора Везувий-3 позволяет инженерам-методистам предприятия в короткие сроки доработать существующую методику или разработать новую для конкретного вида анализа и, после соответствующей статистической обработки полученной спектральной информации, использовать при рутинной работе.

Постоянный контакт с пользователями позволяет учесть их запросы и совершенствовать генератор. В этом году в генераторе появилась новая возможность – режим одиночного импульсного разряда (с энергией до 50 джоулей), с помощью которого можно проводить анализ газов в металлах. На рис.3 представлена осциллограмма напряжения на конденсаторе U_c и тока I_c импульсного разряда при $U_c=1000$ В и $C=100$ мкф. Импульс тока достигает максимума 900 А через 0,15 мс. Опытный экземпляр такого генератора установлен на Новосибирском авиационном заводе им. Чкалова на испытания. Первые опыты по выбору

параметров показали хорошую воспроизводимость и линейную зависимость интенсивности сигнала на линии водорода 656,285 нм от концентрации в диапазоне от 0,001% до 0,1% масс.

Эта возможность будет поставляться в виде дополнительной опции.

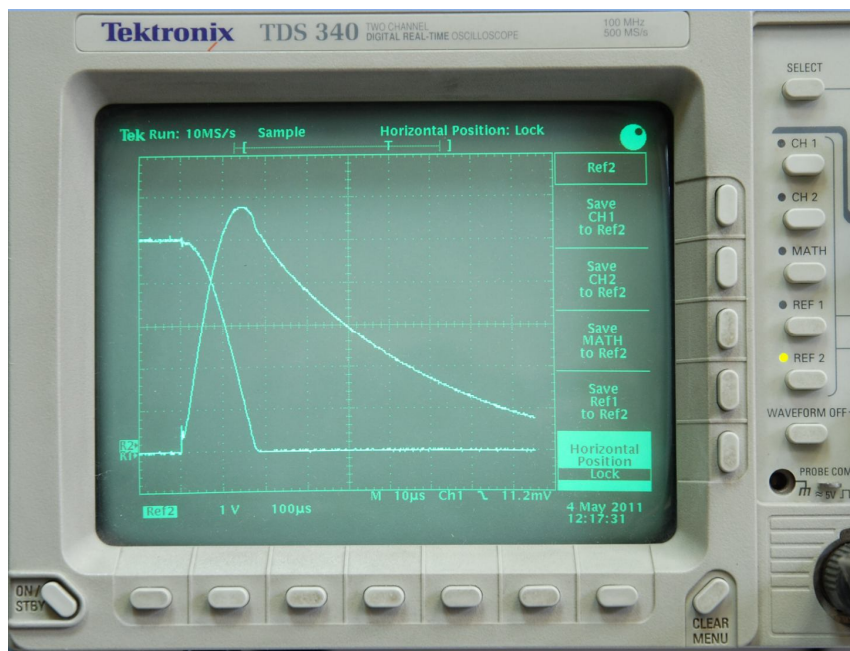


Рис. 3. Осциллограмма напряжения на конденсаторе U_c и тока I_c импульсного разряда при $U_c = 1000$ В и $C = 100$ мкФ

Литература

1. Боровиков В.М. Аналитические возможности дугового генератора «Везувий» /В.М. Боровиков, А.Н.Путьмаков// Тез. докл. 15 Уральской конф. по спектр., г. Заречный, 2001. с.279.
2. Боровиков В.М. Универсальный источник возбуждения спектров для атомно-эмиссионного спектрального анализа «Везувий-2» Д.В.Петроченко, С.М.Пищенко, А.Н.Путьмаков, Д.О. Селюнин// Аналитика и контроль.2005. №2 с.125-128.
3. ГОСТ Р 51317.3.2-2006. Совместимость технических средств электромагнитная. Эмиссия гармонических составляющих тока техническими средствами с потребляемым током не более 16А (в одной фазе). Нормы и методы испытаний.
4. Гаранин В.Г. Атом – программное обеспечение анализатора МАЭС / В.Г. Гаранин, О.А.Неклюдов, Д.В.Петроченко, А.В.Смирнов// Аналитика и контроль.2005.№2.с.116...124.
5. Лабусов В.А. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров / В.А Лабусов, В.И. Попов, А.Н. Путьмаков, А.В. Бехтерев, Д.О. Селюнин // Аналитика и контроль. 2005. №2 с.125...128.

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЙ ШТАТИВ «КРИСТАЛЛ»

А.Н. Путьмаков^{1,2}, В.А. Попков^{1,2}, В.И. Печуркин¹, Д.О. Селюнин^{1,2}

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

Большинство атомно-эмиссионных спектрометров советского производства укомплектованы унифицированными штативами УШТ-4, Аркус, ШТ-23. Все три типа штативов имеют одинаковые габаритные размеры и схожие конструктивные решения. На многих предприятиях они проработали несколько десятилетий, и некоторые узлы выработали свои ресурсы. Производство их прекращено и поэтому есть проблемы с запасными частями. Штатив УШТ-4 входил в комплект поставки генератора УГЭ-4. Это самый распространенный и наиболее удачный из старых штативов. Он комплектовался различными дополнительными приспособлениями для анализа порошков, металлических и жидких проб. При функциональной достаточности эти штативы имеют сложную механику управления перемещением электрододержателей с переключателем направления перемещения. Юстировочный узел конденсора неудобный и обеспечение правильной настройки осветительной схемы входной щели спектрометра составляет определённую сложность. Не отличается надёжностью контактная группа, которая обеспечивает включение освещения штатива и цепей блокировки генератора.

Еще одним распространенным в России штативом для возбуждения спектров в дуге является UBI-2, которым комплектовался спектрометр PGS-2, производства ГДР. При неудобных держателях электродов в нем было ряд достоинств, таких как наличие проекции электродов на промежуточной диафрагме, наличие регулятора интенсивности вытяжной вентиляции, более удобный механизм юстировки осветительной схемы входной щели, хороший доступ к деталям камеры штатива, благодаря второй дверце с обратной стороны штатива.

С учетом достоинств и недостатков предыдущих конструкций нами предпринята попытка создания нового спектроаналитического штатива с лучшими техническими и эксплуатационными параметрами. Внешний вид штатива, подключенного к универсальному спектроаналитическому генератору «Везувий-3», представлен на рис.1. Некоторые узлы штатива сделаны взаимозаменяемыми со старыми штативами советского производства. А именно, это габаритные размеры конденсора, диаметр патрубка для подключения вытяжной вентиляции. Узел крепления сменных электрододержателей нижнего электрода сделан совместимым с принятым в УШТ-4 и теперь, полюбившийся держатель от УШТ-4 можно использовать в новом штативе, а новые разработанные нами узлы установить в старые штативы. Значительно уменьшился вес штатива за счет изготовления корпуса из листового материала («Кристалл» – 13.5 кг, УШТ-4 – 43 кг), при практически одинаковом внутреннем объеме камеры. Возможно серийное производство

корпусов штатива благодаря использованию технологии лазерного раскроя и прецизионной гибки на предприятии «Новосиблазер». Дверцы с двух сторон штатива также выполнены с использованием современных лазерных технологий из тонкой нержавеющей стали. Двойные стенки дверец улучшают тепло- и звукоизоляцию штатива. Пружинящие контакты по всему периметру дверец уменьшают электромагнитное излучение, генерируемое при воздушном пробое аналитического промежутка, что важно для устойчивой работы прецизионной системы регистрации, находящейся рядом. Для освещения внутреннего объёма штатива и формирования изображения электродов на промежуточной диафрагме спектрометра применены современные сверхяркие светодиоды, имеющие значительно больший ресурс работы и коэффициент полезного действия, по сравнению с лампами накаливания. Освещение и электрическая схема управления штативом питается напряжением +12 вольт от генератора или другого автономного источника. Все подводящие кабели от генератора и шланги от блока водяного охлаждения выведены с нижней части задней панели штатива, что улучшает эксплуатационные свойства устройства. Цифровой термометр на панели штатива информирует о температуре охлаждающей жидкости. В современных прецизионных цифровых системах регистрации влияние изменения интенсивности вытяжной вентиляции отражается на результатах анализа. Для регулировки воздушного потока на патрубке вытяжной вентиляции установлен регулятор тяги с фитингом для подключения измерителя. Для удобства обслуживания внутри штатива установлен съёмный поддон из нержавеющей стали.

Установка конденсора на оптическую ось спектрометра производится по двум координатам с помощью юстировочного винта по вертикали и ручным перемещением по горизонтали и жесткой фиксацией винтами на лицевой панели. Конденсор в держателе фиксируется одним специальным винтом М4, что упрощает установку конденсора и операции юстировки осветительной схемы спектрометра.

Одним из недостатков предыдущих конструкций штативов являлось смещение разряда с оптической оси спектрометра при установке в штатив электродов другого диаметра (например, угольные электроды имеют диаметр 6 мм, а медные – 8 мм), да и сам зажим имеет сложную конструкцию и неудобен в работе, особенно, если приходится работать в толстых перчатках. Нам удалось разработать конструкцию держателей свободных от перечисленных недостатков. Конструкция держателей стержневых электродов с диаметром от 2 до 12 мм представлена на рис.2,а. В конструкции верхнего держателя предусмотрено установка фитингов для легкосъёмного подключения гибких шлангов для подачи охлаждающей жидкости. Корпуса держателей выполнены из медного сплава, имеющего хорошую тепло и электропроводность, а рычаги - из тонкостенной нержавеющей трубки с керамической вставкой в месте прижима подставного электрода, что минимизирует нагрев ручек. Для компактных металлических проб фиксированного диаметра, характерных для литейного производства, разработан держатель с эксцентриковым зажимом, что ускоряет процесс установки и съёма проб (рис.2,б). Пробы

могут иметь диаметр в диапазоне от 6 до 60 мм. Для анализа ленты или широкой стружки имеется приспособление, зажим с хорошим отводом тепла от зоны разряда, рис.3.

Перемещение верхнего держателя возможно в двух координатах перпендикулярных оптической оси спектрометра и только при выполнении операции юстировки. Перемещение нижнего держателя с пробой возможно в 3-х координатах на 50мм, причём перемещение вверх/вниз и поперек оптической оси возможно во время горения дуги и одновременно, без переключений, что облегчает установку аналитической зоны разряда на промежуточной диафрагме. Перемещение по вертикали производится с помощью шагового двигателя, а по горизонтали механически с помощью винтовой пары. Предусмотрена функция автоматического перемещения пробы вниз по вертикали на фиксированное расстояние на 1 мм, 2 мм или 0.2 мм по кратковременному нажатию кнопки на панели штатива, для точной установки межэлектродного промежутка. Для фиксированной установки межэлектродного промежутка в 1 или 2 мм имеется калибр, который автоматически убирается при закрывании дверцы штатива. Также предусмотрен контроль положения установки электродов по теневой картинке на промежуточной диафрагме. Четкое изображение электродов обеспечивается осветительной линзой и ярким светодиодом.



Рис.1. Штатив «Кристалл» с генератором «Везувий-3»

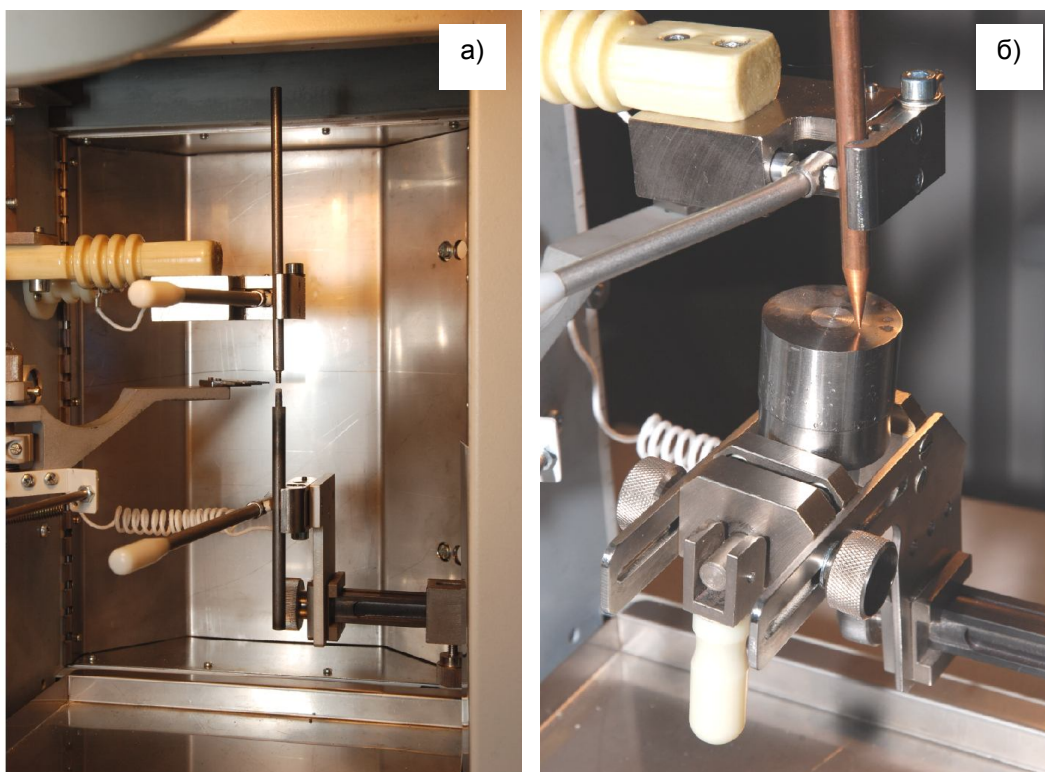


Рис.2. Держатели электродов для стержневых (а) и компактных (б) проб в штативе

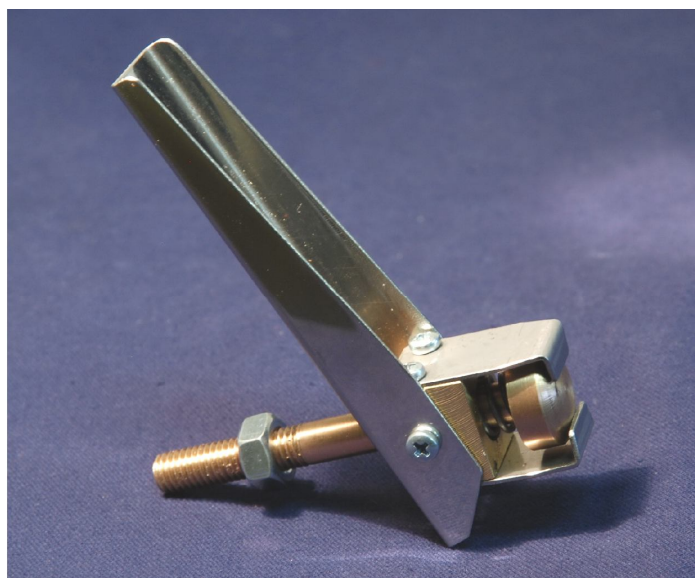


Рис.3. Специальный зажим для ленты или широкой стружки

Первый экземпляр штатива прошёл полугодовые испытания на ОАО «Казцинк» в г. Усть-Каменогорске, которые выявили слабые места конструкции. Узел крепления верхнего держателя электрода приходилось периодически подтягивать – крепление переработали. При интенсивной работе со штативом без подключения водяного охлаждения потемнел изолятор верхнего держателя – подключили блок водяного охлаждения. В конструкции штатива предусмотрен свободный доступ ко всем узлам и местам регулировки, чтобы облегчить ремонт и модернизацию. Авторы ждут конструктивной критики разработки и пожеланий по улучшению технических и эксплуатационных возможностей представленного штатива.

ДВУХСТРУЙНЫЙ ДУГОВОЙ ПЛАЗМОТРОН: СРАВНЕНИЕ ПЛАЗМ С РАЗНЫМИ ДЛИНАМИ СТРУЙ

Н.П. Заксас¹, А.Ф. Веряскин^{2,3}, М.С. Саушкин^{2,3}, В.А. Лабусов^{2,3}

1 – Институт неорганической химии СО РАН

2 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

3 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

Дуговой плазмотрон ДГП-50, разработанный в Институте физики Киргизской АН и применяемый в атомно-эмиссионном спектральном анализе, имеет расстояние между соплами ~20 мм и угол между струями 60°. В 2005 году появилась статья Урманбетова и др. [1] об усовершенствованном плазмотроне ДГП-50 со значительно меньшим расстоянием между соплами, позволяющем получить низкие пределы обнаружения (ПО) примесей в графитовом порошке (ГП) при меньших расходах рабочего газа (аргона) и силе тока. Положительным фактом является снижение потребления электроэнергии и аргона. Однако при этом не ясны аналитические возможности этого плазматрона при анализе других проб.

Целью настоящей работы является исследование плазм двухструйного дугового плазмотрона (ДДП) с разной длиной струй и сравнение их аналитических возможностей при анализе разных проб. Длина струи плазмы определяется в основном расстоянием между соплами и углом между струями. Исследование проводилось на ДДП «Факел» (разработка фирмы «ВМК-Оптоэлектроника»), входящего в состав спектрального комплекса на основе спектрометра «Гранд». Штатив-держатель головок этого плазмотрона позволяет изменять расстояние между соплами. В данной работе были изучены плазмы с расстоянием между соплами 18,9 мм («большая» плазма) и 14,5 мм («маленькая» плазма) при фиксированном угле между струями 60° (рис.1).

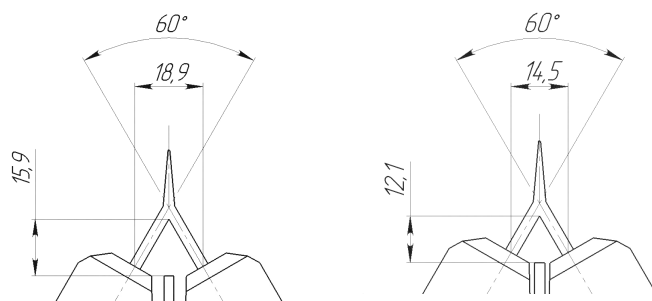


Рис.1. Схема плазменных струй при разных расстояниях между соплами

Плазма исследовалась при одних и тех же операционных параметрах: $I = 85$ А, расход плазмообразующего газа – 4 л/мин, транспортирующего – 0,75 л/мин. Все исследования

проводились в зоне до слияния струй, обеспечивающей сравнительно низкие ПО элементов при анализе малых навесок проб (20 мг).

Температура плазмы

Температуру плазмы определяли по следующему уравнению:

$$T = -5040/\operatorname{tg} \varphi \quad (1)$$

где φ угол наклона прямой, полученной после преобразования распределения Больцмана к следующему виду:

$$\log(K_i I_i) = a + b E_i \quad (2)$$

где I_i – интенсивность линии, E_i – энергия возбуждения, K_i – коэффициент, включающий статистический вес (g_i), длину волны (λ_i), вероятность перехода (A) или силу осциллятора (f).

Для измерения температуры возбуждения атомов ($T_{ат}$) использовалась пирометрическая группа из 16 линий Fe в диапазоне 317 - 335 нм с энергиями возбуждения 3 - 7 эв. Температуру возбуждения ионов ($T_{ион}$) измеряли, используя группу из 10 ионных линий Fe в диапазоне 260 - 275 нм с энергиями возбуждения 4 - 8 эв.

И для «большой» и для «маленькой» плазмы по всей зоне до слияния струй получено больцмановское распределение атомов по возбужденным уровням и отклонение от этого распределения ионов, что свидетельствует о нарушении термодинамического равновесия. В качестве примера на рис.2 приведено распределение Больцмана для атомов и ионов в аналитической зоне «маленькой» плазмы (4 мм ниже слияния струй).

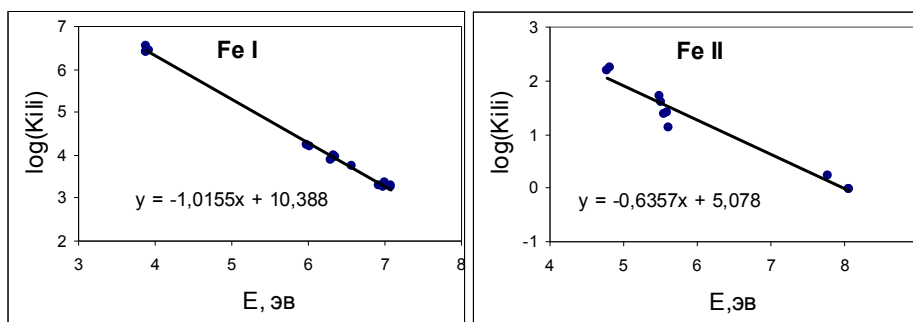


Рис.2. Распределение Больцмана для атомов и ионов Fe в аналитической зоне «маленькой» плазмы

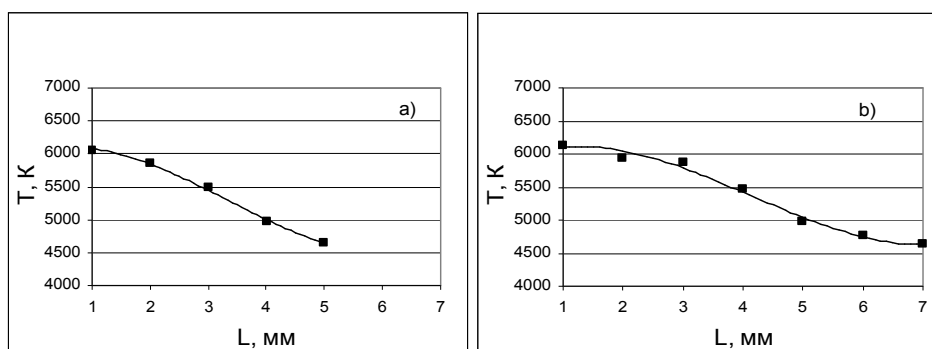


Рис.3. Зависимость температуры возбуждения атомов Fe от расстояния до места слияния струй: а) «маленькая» плазма; аналитическая зона – 4 мм; б) «большая» плазма; аналитическая зона – 5 мм

На рис.3 показано распределение T_{at} для плазм вдоль зоны до слияния струй. Как видно из рис.3, в обоих случаях в зоне, прилегающей к слиянию, T_{at} достигает 6000 К. Однако область горячей зоны в «большой» плазме шире, что может обеспечить более эффективное испарение пробы перед аналитической зоной.

В качестве аналитической зоны выбиралось такое расстояние до места слияния струй, при котором реализуется максимальное значение (I_A/I_F) для большинства элементов. T_{at} в аналитических зонах плазм составляет ~ 5000 К. Погрешность измерения T_{at} не превышало 200 К.

Существенное различие между плазмами получено при измерении $T_{ион}$. Из-за отклонения ионов от больцмановского распределения погрешность измерения $T_{ион}$ составляет 1000-1500 К.

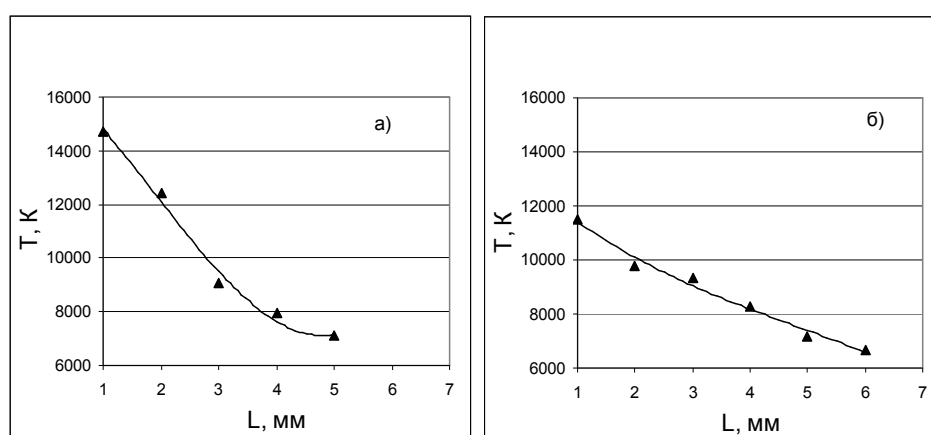


Рис.4. Зависимость температуры возбуждения ионов Fe от расстояния до места слияния струй: а) «маленькая» плазма; б) «большая» плазма

Установлено, что $T_{ион}$ «маленькой» плазмы значительно больше (рис.4) и в зоне, прилегающей к слиянию, более, чем в 2 раза превышает T_{at} , что свидетельствует о сильном нарушении термодинамического равновесия в плазме и, вероятней всего, связано с участием метастабильных атомов и ионов аргона в ионизации и возбуждении ионов.

Анализ проб

Предварительная оценка ПО 30 элементов в ГП показала, что для обеих плазм они близки и находятся на уровне 0,01-1 мкг/г (навеска пробы 20 мг). Однако реальные пробы ведут себя по-разному. В таблице 1 приведены результаты анализа стандартного образца мидии BCR 278R с аттестованными концентрациями ряда элементов, полученные на «маленькой» и «большой» плазме. Результаты, полученные при использовании «большой» плазмы в основном хорошо согласуются с аттестованными значениями. Концентрация Zn, полученная на «маленькой» плазме, существенно занижена, что может быть связано с менее эффективным испарением пробы.

Таблица 1 Результаты анализа аттестованного образца мидии BCR 278R

Элемент	Аттестовано (мкг/г)	Найдено (мкг/г)	
		«Большая» плазма	«Маленькая» плазма
As	6.07±0.13	6.0±0.2	н/о
Zn	83.1±1.7	82±3	49±3
Cu	9.45±0.13	9.1±0.5	8.1±0.8
Mn	7.69±0.23	11±2	12±3
Pb	2.00±0.04	2.0±0.1	1.6±0.2

В данной работе представлены результаты предварительных исследований, и для окончательных выводов требуется дальнейшее изучение вопроса. Скорее всего, выбор геометрии плазмы зависит от конкретной аналитической задачи и объекта анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2010-8.

Литература

1. Урманбетов К., Таштанов Р.А., Жеенбаев Ж.Ж. Усовершенствованный двухструйный дуговой плазматрон и его возможности в атомно-эмиссионном анализе // Аналитика и контроль, 2005, том 9, № 1, с. 89-94

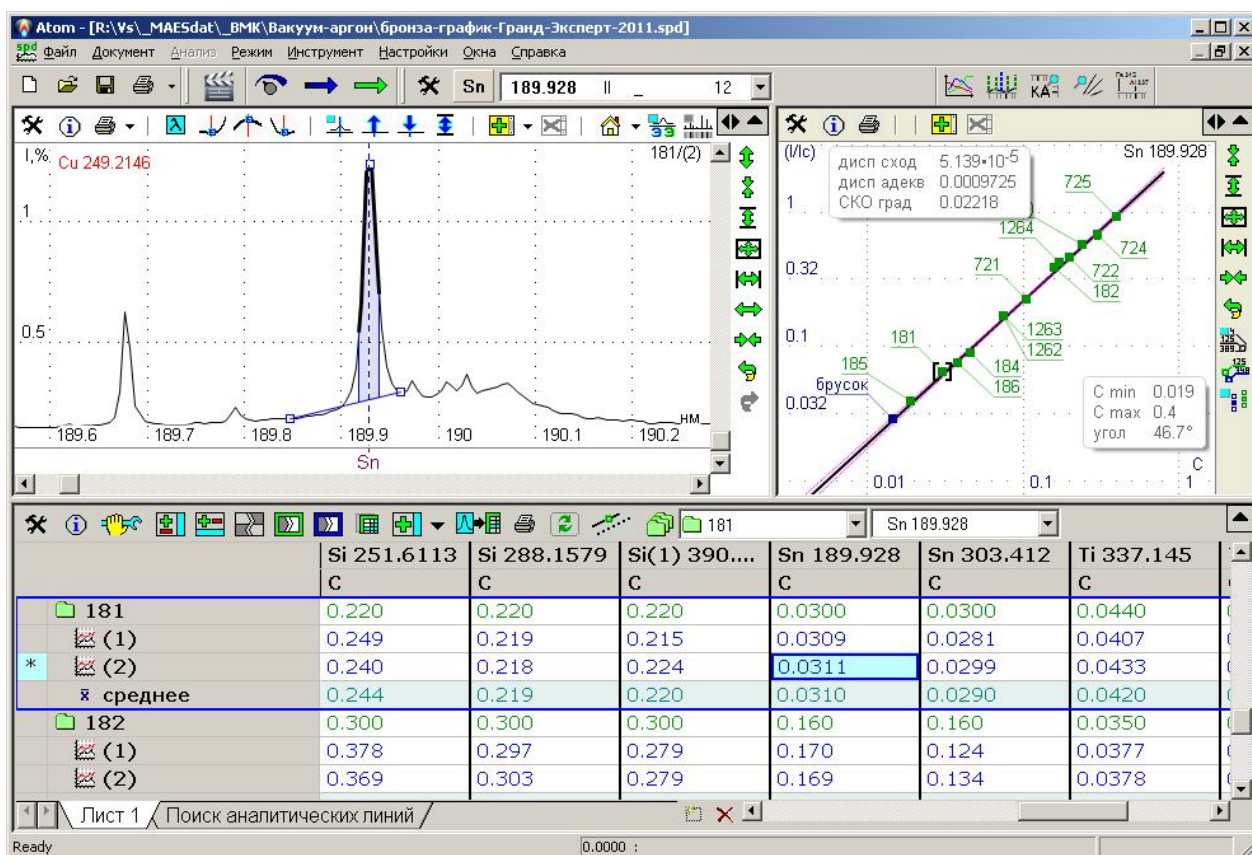
ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

В.Г. Гаранин, О.А. Неклюдов, Д.В. Петроченко, З.В. Семёнов

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

Трудно себе представить современный АЭС анализ без информационных технологий. Идентификация и измерение интенсивностей большого количества спектральных линий, построение и коррекция градуировочных зависимостей, статистическая обработка результатов – и все это в рутинном режиме. Проведение анализа подразумевает использование большого количества таблично заданных данных – аналитические линии химических элементов, содержания в комплектах стандартных образцов, допуски на содержание (марочки), нормативные документы на аналитические характеристики методики измерения. Этот вид деятельности человека, словно специально создавался с учетом применения вычислительной техники!

Развитие программы «Атом» началось в 1995 году с 16-битной версии под Windows 3.1. Программа имела «монолитную» архитектуру – состояла, фактически, из одного исполняемого файла, но уже в первых версиях были заложены основные характерные черты, которые остаются неизменными и по сей день. Это продуманный и дружелюбный интерфейс, гибкие настройки, позволяющие неоднократную обработку сохраненных данных, изменение параметров вычислений и добавление аналитических линий. Были выделены основные объекты спектрального анализа, которые постоянно присутствуют на экране. Это спектр, градуировочный график и таблица, содержащая все зарегистрированные пробы, выбранные аналитические линии, а также результаты анализа (см. рисунок).



Остальные возможности программы, выполненные в виде дополнительных инструментов и режимов, строятся вокруг этой модели.

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

Основные задачи, решаемые программой «Атом»:

- измерение спектра, управление всеми составляющими комплекса для АЭСА;
- реализация различных методик количественного, качественного и полуколичественного анализов;
- вывод спектров, градуировочных графиков, результатов анализа на экран и на печать;
- базы данных спектральных линий, состава сплавов, содержаний стандартных образцов и нормативов;
- вывод отчетов и экспорт результатов;
- интеграция модулей управления спектральным оборудованием, штативами, генераторами, спектрометрами в единый пакет.

Несмотря на длительный срок успешного развития программы, существует несколько возможных направлений дальнейших исследований и разработок. По мере того, как решаются одни задачи, возникают новые. В качестве уже реализованных, недавно еще «белых пятен», можно привести пример задачу автоматического профилирования, которая решена для большинства типов спектрометров с плоскими и вогнутыми дифракционными решетками, а также для призмённых спектрометров типа ИСП-30.

В настоящий момент в разной степени «горячими» темами для нас являются:

- обработка сигналов выгорания, сцинтилляция;
- корреляционный качественный анализ;
- идентификация молекулярных спектральных линий;
- выделение и описание формы спектральных линий.

Решение этих новых задач идет совместно со специалистами, которые понимают, как это должно работать, и готовы применять реализованные алгоритмы в текущей аналитической работе.

В настоящее время программа «Атом» является инструментом для создания новых и совершенствования существующих методик, а так же средством решения рутинных аналитических задач, обеспечения метрологического контроля, оперативной интеграции результатов анализов в базу данных предприятия.

ПРОГРАММА ВИДЕОКОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

З.В. Семёнов^{1,2}, О.А. Неклюдов², И.И. Строков², В.Г. Гаранин²

1 – Институт автоматизации и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

Быстрое развитие компьютерной техники позволяет повышать автоматизацию и качество производимого измерительного оборудования, в том числе оборудования для атомно-эмиссионного спектрального анализа. В частности, достаточно широкое применение может получить использование компактных видеокамер, которые могут как поставляться вместе с прибором для анализа, так и быть установлены пользователями.

Управление Штативом



Рис. 1. Спектроаналитический штатив «Глобула»

С 2007-го года компания «ВМК-Оптоэлектроника» производит спектроаналитический штатив «Глобула» для возбуждения атомно-эмиссионных спектров в дуговом разряде (см. рис. 1). Штатив оборудован камерой для наблюдения за положением электродов в ходе возбуждения. В 2009-м году появилась дополнительная камера для наблюдения за изображением электродов на диафрагме внешней линзы.

В 2011-м году программное обеспечение для управления данным штативом было доработано и перенесено в программный продукт «Атом 3.2» в виде инструмента (см. рис. 2). Появились новые возможности, в том числе стало возможным не только управлять рабочим процессом, но и сохранять кадры, снятые с камеры, в спектры, которые сохраняются в файле анализа формата SPD.

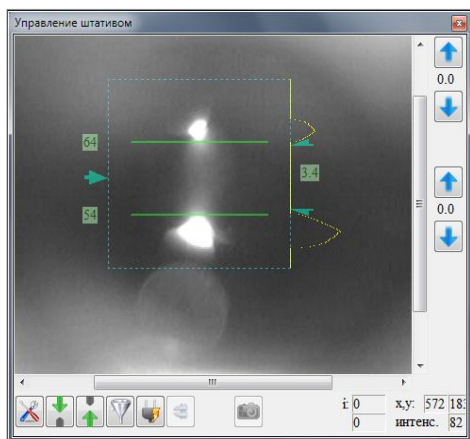


Рис. 2. Управление штативом в «Атом 3.2»

Кроме того, поскольку в ходе анализа на установке выставляются различные параметры прибора (зазор между электродами, скорость горения, параметры усреднения, временные паузы и пр.), которые относятся к конкретному прибору и конкретной методике проведения атомно-эмиссионного анализа, то появилось желание прикреплять и эту информацию к спектрам в файле анализа. Данное улучшение было реализовано, и теперь при открытии файла анализа в «Атом 3.2» (формата SPD) есть возможность для каждого спектра посмотреть следующее:

▲ при каких параметрах прибора и методики

- производился анализ,
- ▲ фотографии того, как вёл себя дуговой разряд, как менялось изображение электродов на диафрагме внешней линзы в различные моменты времени экспозиции,
- ▲ зависимости тока, положений электродов, межэлектродного промежутка от времени.

Также был разработан новый алгоритм определения положений электродов при динамичном горении. Для верхнего и нижнего электродов были использованы индивидуальные параметры для анализа положения, что позволило работать в тех случаях, когда освещённость одного из электродов значительно отличается от другого. Внедрение нового алгоритма позволило точнее и надёжнее выдерживать межэлектродное расстояние в процессе возбуждения, связанное со сгоранием электродов.

Просмотр сохраняемых в спектр графиков (положение электродов, ток штатива и других) возможен через окно «Гистограмма» в «Атом 3.2». Просмотр сохраняемых в спектр изображений с обеих камер возможен через инструмент «Изображения», о котором будет рассказано ниже.

Управление Лазером



Рис. 3. Двухимпульсный лазерный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров

В 2010-м году компаний «ВМК-Оптоэлектроника» был разработан лазерный источник, предназначенный для возбуждения атомно-эмиссионных спектров при выполнении качественного и количественного спектрального анализа твердых образцов – металлов, минералов, стекол и других (см. рис. 3).

Для управления лазерным источником возбуждения в 2011-м году было разработано программное обеспечение в виде инструмента для программы «Атом 3.2» (см. рис. 4). Инструмент «Лазер» позволяет визуализировать поверхность пробы в окрестностях пятна фокусировки (изображение берётся с входящей в комплект камеры), управлять положением столика и пробы относительно источника возбуждения, запускать источник возбуждения одновременно с запуском процесса измерения в программе «Атом» посредством МАЭС и производить другие

операции с лазером (например, включать подсветку «прицела»).

Перемещение столика с пробой осуществляется шаговыми двигателями в плоскости фокусировки по осям X и Y. Управление перемещением возможно как по указанному дискретному направлению, так и методом автоматического перемещения к указанной пользователем точке на изображении с камеры.

Благодаря тому, что программы управления устройствами (штативом «Глобула» и лазерным источником) были реализованы в виде модулей для программного пакета «Атом» 3.2, появилась возможность сложного и тесного взаимодействия данных инструментов с программным пакетом «Атом». Это позволило инструменту реагировать на большой спектр событий, синхронизировано обрабатывать данные в ходе измерения (экспозиции), сохранять изображения, параметры работы программы и прибора в «хранилище» файлов анализа.

Кроме автоматического перемещения в заданную точку пространства также поддерживается режим создания «Траектории движения», по которым установка должна перемещаться и делать соответствующие «выстрелы» лазером в указанных заранее места.

Инструмент «Камера»

Помимо использования видеокамер в спектроаналитическом штативе «Глобула» и лазерном источнике возбуждения появилось желание задействовать столь удобный способ регистрации и в других приборах. Для записи изображений, получаемых с внешней камеры, был разработан программный инструмент «Камера» для программы «Атом 3.2» (см. рис. 5). Инструмент позволяет делать снимки с заданной периодичностью и временем старта с выбранной видеокамеры, подключенной в операционной системе. Для целей регистрации изображений прекрасно подходят также и бытовые вебкамеры, которые на сегодняшний день являются весьма доступны.

Снимки сохраняются в текущий спектр, а затем автоматически переносятся и в таблицу анализа, к снимку прикрепляются различные поля, такие как время съёмки, время относительно начала измерения, параметры изображения, также возможно указать комментарии для снимков.

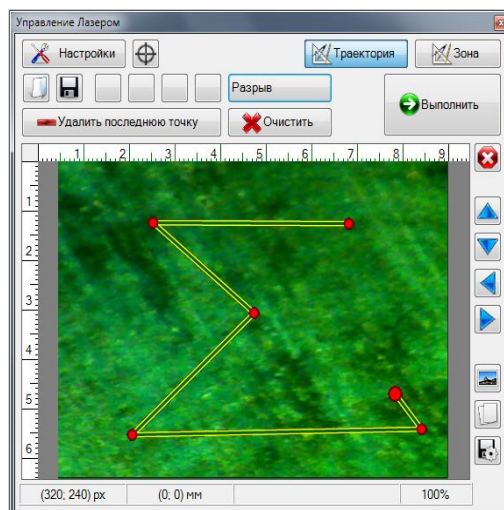


Рис. 4. Управление лазером в «Атом 3.2», задание траектории движения

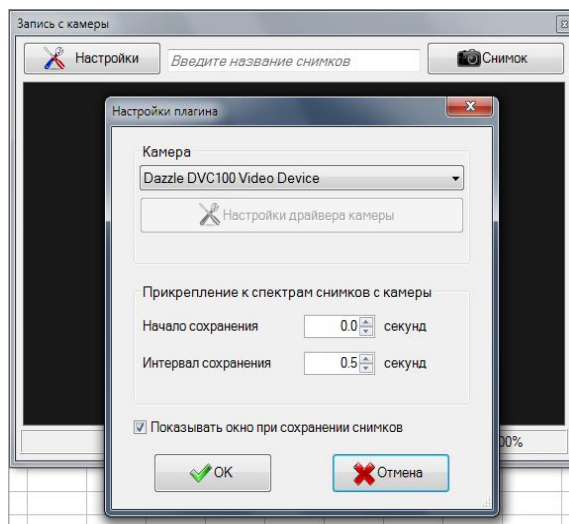


Рис. 5. Инструмент «Камера» в «Атом 3.2»

Инструмент «Изображения»

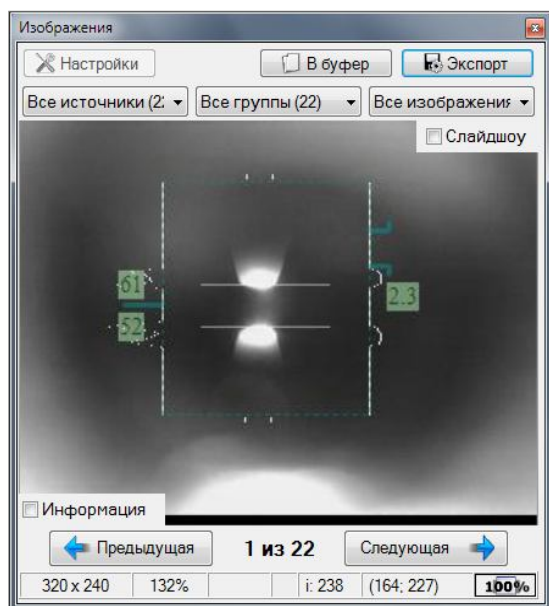


Рис. 6. Инструмент «Изображения» в «Атом 3.2»

варьируемой скоростью, это позволяет «оживить» процесс горения дуги или какие-либо другие изменения во времени, сохранённые на изображениях. В инструменте присутствует гибкий механизм фильтрация снимков по различным параметрам (источник, группирующие свойства, тип камеры), а также возможность экспорта изображения в буфер обмена, на жёсткий диск или другой цифровой носитель.

Заключение

Использование видеокамер показало себя крайне удобным и информативным инструментом в современных приборах. Использование видеокамер позволяет производить визуализацию и анализ процесса горения в штативе, следить за состоянием оборудования, снимать изображение пробы, сохранять информации от аналоговых приборов и привязывать всё это к времени относительно старта каждого измерения. Открывающиеся возможности по автоматизации работы устройств позволяют аналитику или лаборанту более комфортно проводить работу, снижается роль человеческого фактора, появляется возможность прикрепления различной информации к спектрам в файлах атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Планируется и в дальнейшем использовать как технологию создания индивидуальных программ для устройств в виде инструментов (модулей) для программного пакета «Атом», так и технологию опроса источников фото и видеосигнала в разрабатываемых приборах.

Сохранённые в файлах анализа изображения требуется просматривать. Для решения задачи просмотра в программный продукт «Атом 3.2» был добавлен ещё один новый программный модуль – инструмент «Изображения» (см. рис. 6), который позволяет осуществлять просмотр прикрепленных к спектрам изображений. Данный инструмент является универсальным и подходит для отображения любых изображений прикрепленных к спектрам «Атома 3.2», вне зависимости на каком приборе или каким модулем они были сохранены. Благодаря архитектурной универсальности решения, становится возможным просматривать изображения на любом компьютере, где установлен программный продукт «Атом 3.2».

В инструменте «Изображения» предусмотрен режим «слайдшоу» с

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПОРОШКОВЫХ ПРОБ СЛОЖНОГО СОСТАВА НА ГРАФИТОВОЙ ОСНОВЕ

В.И. Отмахов, Е.В. Петрова, К.Н. Колобова, Ю.В. Аношкина

Томский государственный университет, г. Томск

Графитовая основа является очень удобной для проведения спектрального анализа [1-3]. Это обусловлено стабильностью горения электрических разрядов, наличием особо чистых материалов (электроды, графитовый порошок) и стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей. Конечно, нужно четко себе представлять, что подобная чистота обеспечена лишь на уровне 0,1–1,0 ppm. Более низкие концентрации большинства элементов либо находятся за пределами обнаружения метода, либо их определение не обеспечено условиями холостого опыта графитовой основы. Если задачей количественного анализа является определение элементов на уровне концентраций 0,1–100 ppm, то перспективным и удобным является перевод пробы на графитовую основу. Поскольку практически все исследуемые материалы можно перевести на графитовую основу, возникает необходимость оценки максимально возможной точности проведения спектрального анализа в этом случае.

Оптимизацию проведения спектрального анализа более чем на 40 элементов проводили с использованием стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей СОГ-21, СОГ-28 и СОГ-37 [4]. Разработка методик спектрального анализа, как правило, начинается с регистрации кривых выгорания, которые характеризуют кинетику поступления атомов в зону разряда, а также процессы атомизации, ионизации и возбуждения. На спектрометре «Гранд» с помощью источника возбуждения «Везувий-3» и программного комплекса «Атом» были исследованы различные режимы: переменный ток, прерывистый переменный ток, прерывистый постоянный ток и различные их комбинации.

Для более точного выбора оптимальных режимов и оценки их влияния на формирование аналитических сигналов контролируемых элементов были исследованы многочисленные вольтамперные характеристики электрических разрядов. В генераторе «Везувий-3» имеется возможность сохранения в отдельном xl-файле информации о процессе изменения тока и напряжения в аналитическом промежутке, которые измеряются в процессе прожига пробы с шагом 2 измерения в секунду. Количественный спектральный анализ порошковых проб на графитовой основе с удовлетворительными метрологическими характеристиками без использования носителя не представляется возможным вследствие сильного влияния на результаты определения примесей различного содержания матричных элементов. Исследования проводили с использованием универсального носителя (NaCl), аналогичный подход к разработке методик справедлив и для других носителей. Носители вводятся в пробы для стабилизации условий проведения спектрального анализа. Кроме того, во все пробы вводили Zn и Mg в количестве 0,3 мас. % по металлу. По «термометрическим» парам линий Zn оценивали температуру плазмы, а по ионной и атомной линиям Mg — устанавливали электронную концентрацию угольной дуги. На кафедре аналитической химии Томского государственного университета создана специальная программа «Плазма», с помощью которой не только проводили расчеты параметров дугового разряда, но и моделировали процессы, протекающие в плазме при выборе оптимальных концентраций носителей.

Анализ вольтамперных характеристик (ВАХ) дуги постоянного тока (Рис. 1 А) показал, что введение до 5 % мас. носителя значительно не влияет на их характер. Что касается

дуго переменного тока, то добавление носителя существенно влияет как на характер ВАХ (рис. 1 В), так и на параметры разряда. Как показали расчеты для исследуемых режимов, увеличение концентрации носителя уменьшает температуру на 300 К и почти в 2 раза увеличивает электронную концентрацию, что оказывает влияние на условия «испарения-возбуждения» и на формирование аналитического сигнала (Рис. 2 А, В). В результате исследований также установлено, что электрический разряд на переменном токе при силе тока более 15А использовать не целесообразно из-за нестабильности горения при анализе сыпучих проб.

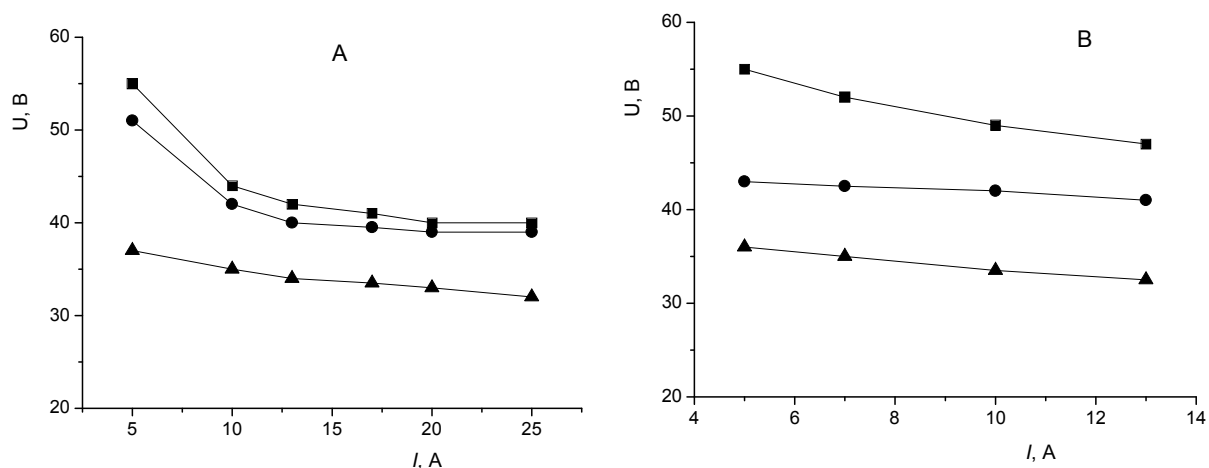


Рис.1. Влияние состава пробы на вольтамперные характеристики:

- А – постоянно-токовый режим; В – переменный ток;
- – графитовый порошок;
- – графитовый порошок с добавкой 5 % мас. NaCl;
- ▲ – графитовый порошок с добавкой 15 % мас. NaCl

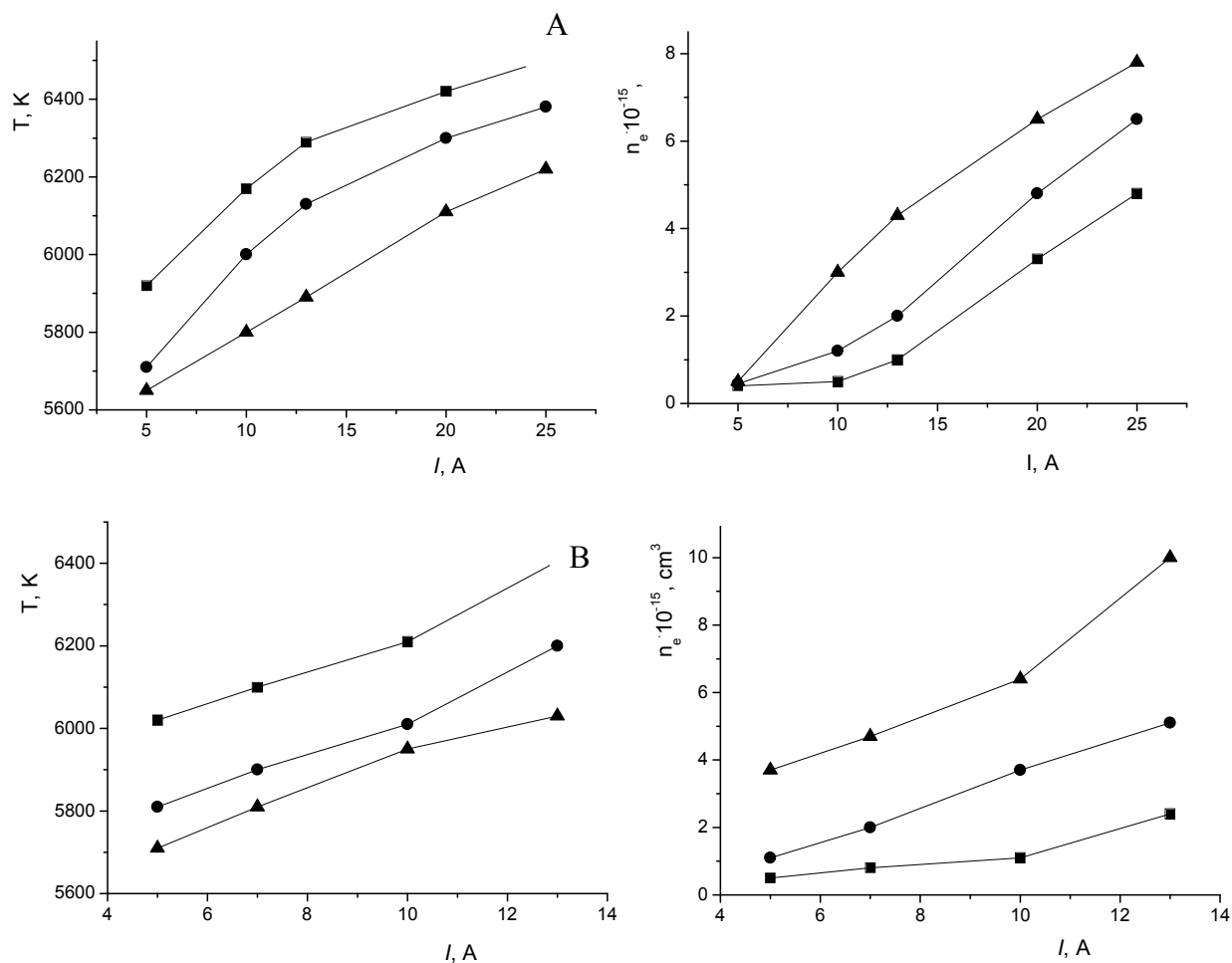


Рис.2. Зависимость параметров плазмы от состава пробы и характера электрических разрядов:

- А – постоянно-токовый режим; В – переменный ток;
- – графитовый порошок;
- – графитовый порошок с добавкой 5 % мас. NaCl;
- ▲ – графитовый порошок с добавкой 15 % мас. NaCl

Таким образом, на основании анализа кривых выгорания, вольтамперных характеристик и параметров плазмы сделан предварительный вывод о том, что дальнейшие исследования целесообразно проводить с двумя режимами: 1) постоянный ток — 20 А, экспозиция — 15 с; 2) первая ступень: переменный ток — 15 А, частота — 50 Гц, экспозиция — 5 с, вторая ступень: постоянный ток — 20 А, экспозиция — 10 с. Во всех случаях следует добавлять к пробе носитель в количестве не менее 5 % мас.

Окончательную оценку правильности выбранных режимов осуществляли с помощью метрологической аттестации методики анализа порошковых проб на графитовой основе по нормативному документу РМГ 61-2003. Условия внутрилабораторной прецизионности были реализованы в лаборатории путем использования двух МАЭС, трех операторов и варьированием календарного времени проведения анализа. Предварительную оценку показателей качества измерений проводили с использованием стандартных образцов состава графитового коллектора [4]. В таблице 1 приведены результаты метрологической аттестации для некоторых элементов.

Таблица 1. Зависимость погрешности определения (отн. %) от концентрации элементов (% мас.) при различных режимах съемки спектров

Элемент	Постоянный ток 20 А, экспозиция 15 с			Первая ступень: переменный ток 15 А, частота 50 Гц, экспозиция 5 с, вторая ступень: постоянный ток 20 А, экспозиция 10 с		
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Ag	10	8	11	14	5	14
Al	13	7	11	17	7	17
Ba	14	4	10	12	16	17
Be	9	17	18	15	15	16
Ca	10	13	15	7	5	20
Cd	14	10	15	12	9	12
Co	5	12	17	12	13	14
Cu	6	6	14	13	19	20
Dy	11	5	11	12	7	14
Eu	16	10	11	13	8	11
Fe	11	11	12	10	4	14
Gd	8	3	10	14	9	14
Hf	10	5	11	9	9	24
Li	15	3	13	15	4	9
Mg	12	7	11	10	5	10
Mn	15	8	17	19	8	17
Mo	10	10	10	25	25	25
Ni	10	15	17	15	12	13
Pb	7	11	16	15	6	17
Sb	5	8	10	11	9	11
Sm	14	6	12	16	7	14
Sn	15	10	14	11	11	13
Zn	10	10	12	16	12	18

По данным, приведенным в таблице 1, можно заключить, что при регистрации спектров в двух исследуемых режимах общая погрешность анализа лежит в интервале 5–15 отн. %. В области концентраций $1,0 \cdot 10^{-3}$ % мас. погрешность определения практически всех элементов минимальна. По-видимому, это оптимальная концентрация, при которой минимизировано взаимное влияние элементов. Однако для некоторых из них хорошие метрологические характеристики сохраняются и на уровне концентраций $1,0 \cdot 10^{-2}$ % мас., что связано с устойчивостью атомов к взаимному влиянию, обусловленной их природой и положением в периодической таблице. Более низкие концентрации порядка $1,0 \cdot 10^{-4}$ % мас. могут быть отягощены погрешностями холостого опыта.

Таким образом, создана **метрологическая модель (матрица)** методики спектрального анализа с максимально эффективно оцененными показателями качества измерений, которая может служить основой для создания спектральных методик при анализе любых объектов, переведенных на графитовую основу.

Для того чтобы перейти от модели к реальным методикам, необходимо учесть матричное влияние и провести корректировку показателей качества измерений. С этой целью проводили исследования влияния матричных элементов тугоплавких керамик на

параметры плазмы. Расчеты показывают, что тугоплавкие матрицы, являющиеся основой конструктивных керамик, с концентрацией в пробе до 5 % мас., что соответствует 20-кратному разбавлению реальной пробы графитовым порошком, приводят к уменьшению электронной концентрации и увеличению температуры плазмы, что существенно влияет на метрологические характеристики проводимых анализов. С помощью введения носителя удалось повысить электронную концентрацию и соответственно стабилизировать эффективную температуру плазмы. Для корректировки метрологических характеристик при анализе реального объекта использовали алгоритм оперативного контроля в сравнении с образцом для оценивания (РМГ-76).

В таблице 2 приведены результаты проверки разработанной методики на реальном объекте, в качестве которого выбран государственный стандарт состава горной породы «трапп» (СТ-2А), содержащий значительные количества различных матричных элементов.

Таблица 2. Результаты проверки разработанной методики на реальном объекте и корректировка общей погрешности

Элемент	c , % мас.	$X_{ср}$, % мас.	$\pm\delta$, отн. %	$\pm\delta^*$, отн. %
Al	0,39	0,33	11	15
Be	$8 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	18	18
Co	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	20	30
Cr	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	20	30
Fe	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	11	20
Mg	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	12	12
Nb	$6 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	19	19
Ni	$12,6 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	17	20
Sm	$4 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	12	12
Sr	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	7	10
Cu	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	6	6
Eu	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	11	20
Gd	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	10	10

δ^* - погрешность с учетом корректировки

Из данных таблицы 2 видно, что для половины контролируемых элементов метрологические характеристики остались на прежнем уровне, для некоторых из них (Al, Fe, Ni, Sr, Eu) произошло незначительное увеличение погрешности, а для единичных элементов (Co, Cr) погрешность определения сместилась в критическую область количественного анализа (3 σ -критерий).

Таким образом, на основании проведенных исследований создана базовая модель методики с максимально эффективными показателями качества измерения и предложен подход метрологической корректировки этих показателей при переходе к анализу реальных объектов.

Литература

1. Отмахов В.И., Варламова Н.В., Петрова Е.В. //Зав. лаб. 2008. Т. 74. №8. С. 15–17.
2. Отмахов В.И., Адамова Е.П., Кульков С.Н. //Огнеупоры и техническая керамика. 2006. №3. С. 9–13.
3. Отмахов В. И., Абакумова Е. П., Кульков С. Н., Марьянов Б.М. // Огнеупоры и техническая керамика. 2004. № 4. С.39.
4. ГСО 8487-2003. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей. Комплект СОГ-37, УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2003.

КОМПЛЕКС ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА С ДВУХИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИСТОЧНИКОМ ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ

Д.В. Смолин^{2,4}, В.А. Лабусов^{1,2}, В.Г. Гаранин², С.Н. Кузнецов³

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника, labusov@vmk.ru

3 – Новосибирский государственный университет, Физический факультет

4 – ООО «МЕЗОН», г.Бердск, Новосибирская обл.

Большое количество публикаций и несколько монографий [1,2,3], посвященных лазерной атомно-эмиссионной спектрометрии (ЛАЭС), отражает возросший за последние десятилетия интерес к этой области. Прежде всего, это связано со значительным техническим прогрессом, достигнутым в области лазерных источников и системах регистрации. Что привело к созданию широкого спектра коммерчески доступных лазерных атомно-эмиссионных спектрометров, пригодных как для качественного, так и количественного анализа. Несомненным преимуществом возбуждения спектров с помощью лазера является возможность проведения анализа химического состава любых веществ и материалов как токопроводящих (металлы и сплавы), так и не токопроводящих (стекло, керамика, пластмассы, порошки) без дополнительной подготовки пробы.

Способность лазерного луча к фокусировке на небольшую площадь и абляция малого количества вещества дает возможность провести микроанализ включений и выполнить двумерное сканирование поверхности практически без разрушения пробы. Все это делает метод ЛАЭС востребованным в области судебной экспертизы, контроля качества материалов на производстве и полевых геологических исследованиях. К недостаткам метода ЛАЭС можно отнести то, что его чувствительность по многим элементам уступает дуговому возбуждению и находится на уровне искровых методик. Поэтому ЛАЭС скорее дополняет, нежели полностью заменяет существующие методы. Аналитические лаборатории заинтересованы в этом классе оборудования, но, в большей степени, как дополнительной опции к установке, имеющейся в распоряжении. Однако коммерческие системы ЛАЭС как правило являются замкнутыми системами. То есть генератор спектров и спектрометр составляют единое целое. Для решения задачи модернизации существующих систем спектрального анализа ООО «ВМК-Оптоэлектроника» разработало собственный лазерный источник возбуждения спектров, совместимый с любым спектрометром, оснащенном анализатором атомно-эмиссионных спектров МАЭС.

Целью данной работы явилось исследование возможностей разработанного источника при проведении анализа на спектрометре высокого разрешения «Гранд». Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис.1.

Генератор спектров представляет собой твердотельный YAG:Nd лазер с электрооптической модуляцией добротности. Лазер состоит из двух каналов, излучение

которых совмещено в пространстве и разнесено во времени для реализации так называемого "двухимпульсного" режима облучения. Энергия импульса в обоих каналах лазера одинакова, поэтому в дальнейшем при описании условий эксперимента будет иметься в виду суммарная энергия двух импульсов, а под одноимпульсным режимом - одновременная работа обоих каналов.

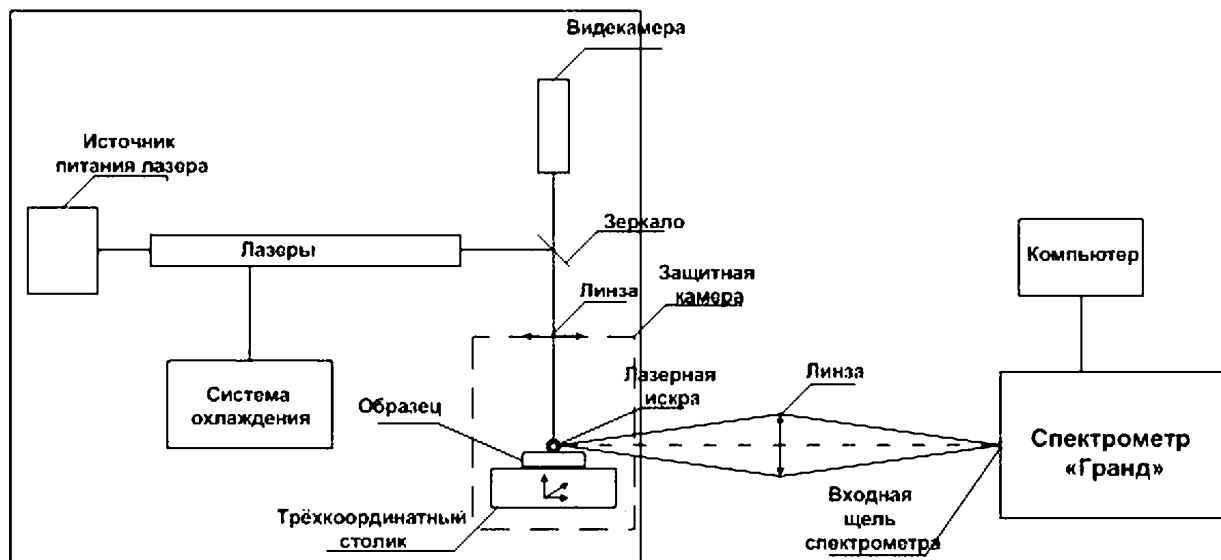


Рис.1. Блок-схема экспериментальной установки



Рис.2. Внешний вид лазерного источника возбуждения спектров

Технические характеристики источника приведены в табл.1, внешний вид на рис.2. Программное обеспечение генератора осуществляет синхронизацию с многоканальным анализатором атомно-эмиссионных спектров МАЭС и позволяет проводить автоматизированное сканирование поверхности исследуемых образцов и сохранение в памяти компьютера видеоизображения с привязкой к цифровым спектрам.

Таблица 1. Технические характеристики лазерного источника возбуждения спектров

Напряжение питания	220-240 V (10 A, 50/60 Hz)
Потребляемая мощность	не более 1500 W
Оптические параметры:	
Длина волны	1064 нм
Максимальная энергия	600 мДж (300 мДж на каждый канал)
Максимальная средняя мощность	6 Ватт
Частота повторения импульсов	От одиночного до 20 Hz
Длительность импульса	< 10 нс
Интервал между импульсами в двухимпульсном режиме	до 100 мкс
Размер пятна в плоскости облучения	300 – 1000 мкм регулируемый
Лазер-целеуказатель	диодный лазер, 1 mW & 650 nm
Параметры системы визуализации и позиционирования:	
Увеличение микроскопа	16 крат
Оптическое разрешение микроскопа	до 50 л/мм
Максимальный размер видеоизображения	1600x1200 пикселей
Диапазон сканирования по координатам X и Y	20*20 мм
Максимально допустимые габариты пробы	60*80*30 мм
Система охлаждения	одноконтурная воздушно-водяная
Система управления	от персонального компьютера
Габаритные размеры	550x250x500 мм (длина x ширина x высота)
Вес	Нетто– 43кг, Брутто - 52 кг

Исследуемый образец помещался на трехкоординатный столик в рабочую камеру. Перемещением образца по вертикали добивались четкого изображения поверхности образца. Изображение можно было наблюдать как непосредственно с помощью бинокулярного микроскопа, так и на экране монитора компьютера с помощью видеокамеры. Выбор места анализа на поверхности образца осуществляется с помощью автоматизированного двухкоординатного столика. Поскольку процесс плазмообразования существенно зависит от режима возбуждения, изучались зависимости интенсивности спектральных линий от параметров лазерного источника. Эксперимент показал, что интенсивность спектральных линий значительно возрастает, если облучать образец последовательностью импульсов, разделенных интервалом в несколько микросекунд.

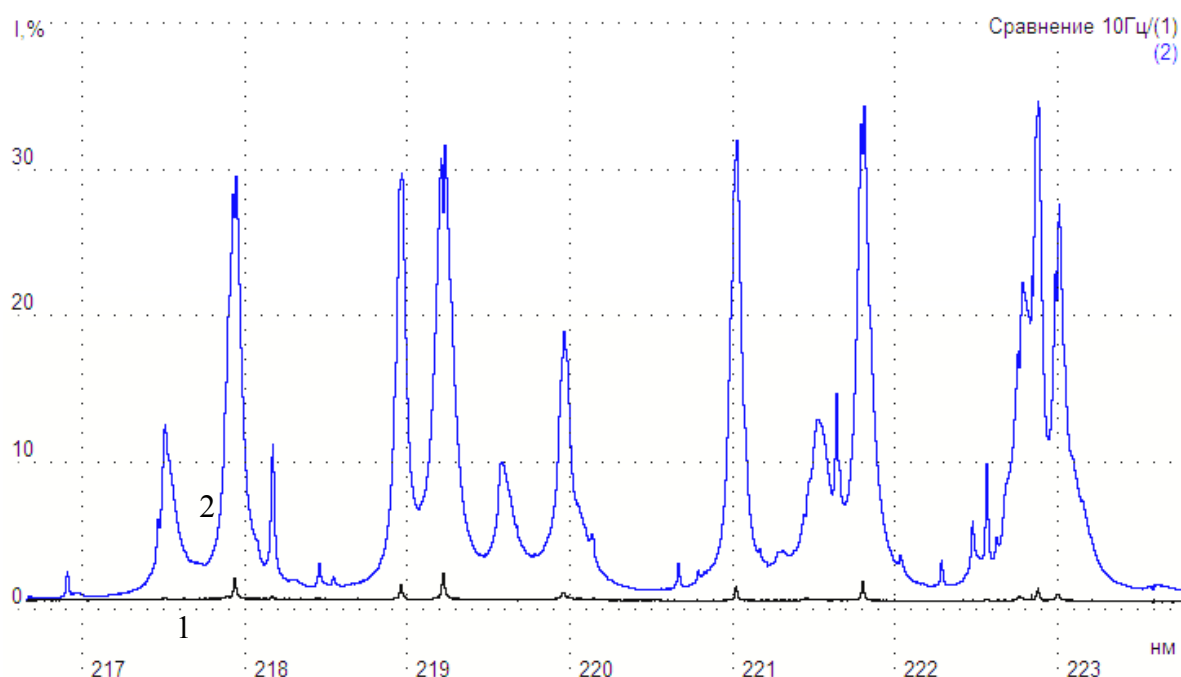


Рис.3. Сравнение атомно-эмиссионных спектров при одновременном воздействии обоих каналов лазера (1 - нижний спектр) и при 10 мкс интервале между ними (2 - верхний спектр)

На рис.3. приведен атомно-эмиссионный спектр образца бронзы при одновременном воздействии обоих каналов лазера (нижний спектр) и при 10 мкс интервале между ними (верхний спектр). Интенсивность спектральных линий при возбуждении разнесенными во времени импульсами возрастает более чем на порядок. Аналогичное поведение наблюдалось на всех исследуемых образцах, на всех аналитических линиях элементов. Этот эффект хорошо известен и подробно описан в литературе [1,2,3]. Целью настоящей работы не являлось исследование природы этого явления, но, опираясь на работы [4,5], можно утверждать, что при атмосферных условиях интенсивность спектральных линий при "двухимпульсном" возбуждении возрастает за счет более эффективной абляции материала. Притом скорость абляции возрастает до значений, достижимых только в условиях вакуума [5]. Это можно объяснить тем, что первый импульс пачки создает локальную зону пониженного давления, тем самым кардинально меняя условия для воздействия второго импульса. В пользу этой "вакуумной" гипотезы говорит и то, что в динамическом спектре после второго импульса не наблюдается линий азота [4]. На рис.4 приведена зависимость интенсивности аналитических линий алюминиевого сплава от временного интервала между импульсами лазера.

Начиная со значения 1 мкс интенсивность линий резко возрастает и существенно не меняется вплоть до максимально возможного для данного прибора интервала в 60 мкс. То есть разряженная область, созданная первым импульсом цуга, существует как минимум 60 мкс.

В работе [5] время жизни зоны пониженного давления в при аналогичных параметрах лазерного излучения (длительность импульса 10 нс и плотность энергии порядка 100 Дж/см²) оценивается в 250 мкс. Более детальное исследование различных аналитических линий элементов исследованных образцов выявляет наличие локальных

максимумов в зависимостях их интенсивности от времени интервала между импульсами. Однако они не носят системного характера и качественно не меняют общую картину, поэтому можно утверждать, что с практической точки зрения подойдет любой интервал между импульсами от 1 до 60 мкс.

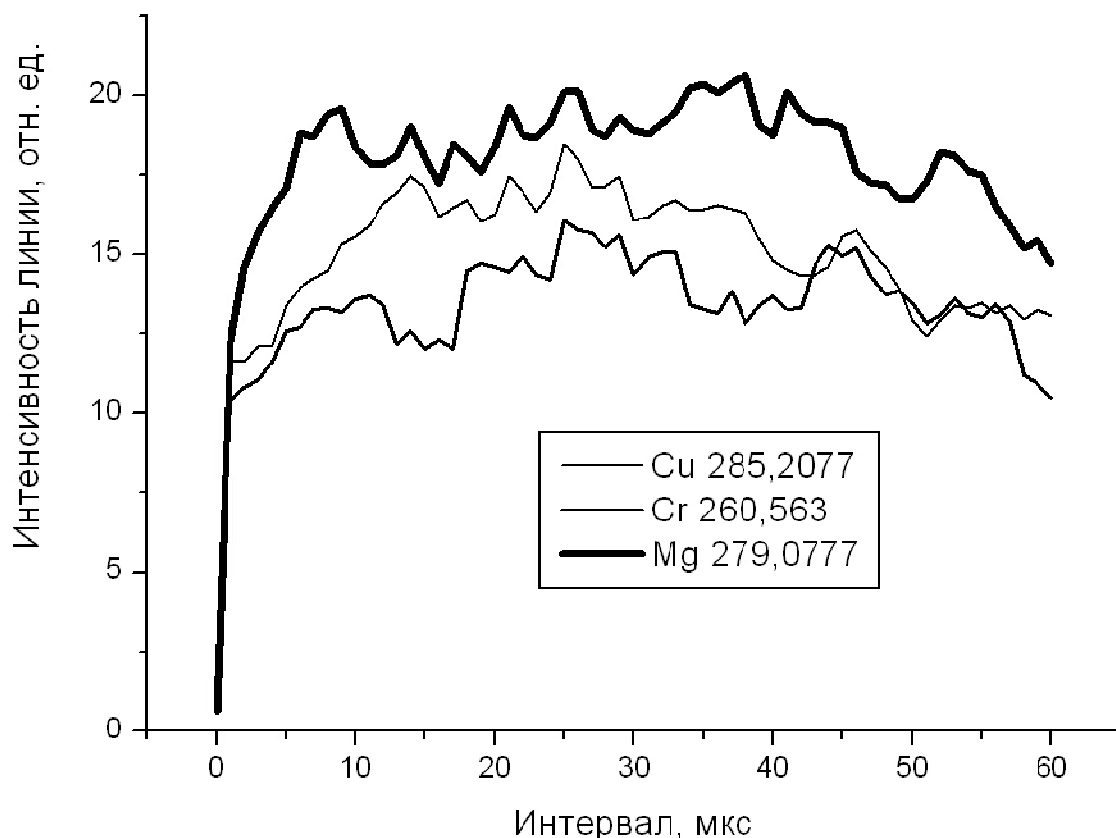


Рис.4. Зависимость интенсивности аналитических линий алюминиевого сплава от временного интервала между импульсами лазера. Энергия 600 мДж, диаметр пятна облучения 300 мкм

Зависимости интенсивности спектральных линий от энергии импульсов носят более сложный характер и не так просто поддаются аналитическому описанию. Наиболее наглядной выглядит картина зависимости интенсивности линий от плотности энергии при изменении размер пятна лазера в плоскости облучения. На рис.5 представлена зависимость интенсивности линии основы стального образца от плотности энергии при фиксированных значениях энергии и изменении диаметра пятна от 300 до 1000 микрон.

Из него можем заключить, что начиная с порогового значения порядка 10-20 Дж/см² интенсивность линии монотонно возрастает вплоть до плотностей энергии 100-150 Дж/см², затем входит в насыщение, величина которого зависит от полной энергии импульса.

Поскольку в спектре линии при плотностях энергии лазера выше 100 Дж/см² не наблюдается признаков самопоглощения, можно предположить, что мы достигаем придельной степени абляции материала. С точки зрения практики анализа плотности энергии 100-150 Дж/см² являются оптимальными. То есть при работе с размером зоны облучения 1000 мкм нужно установить максимальную энергию лазера в 600 мДж, а при уменьшении пятна до 300 мкм лучше понизить энергию до 100 мДж и увеличить частоту

повторения в шесть раз, нежели продолжать работать с энергией 600 мДж. Это даст более интенсивный сигнал при той же суммарной экспозиции.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2010-8.

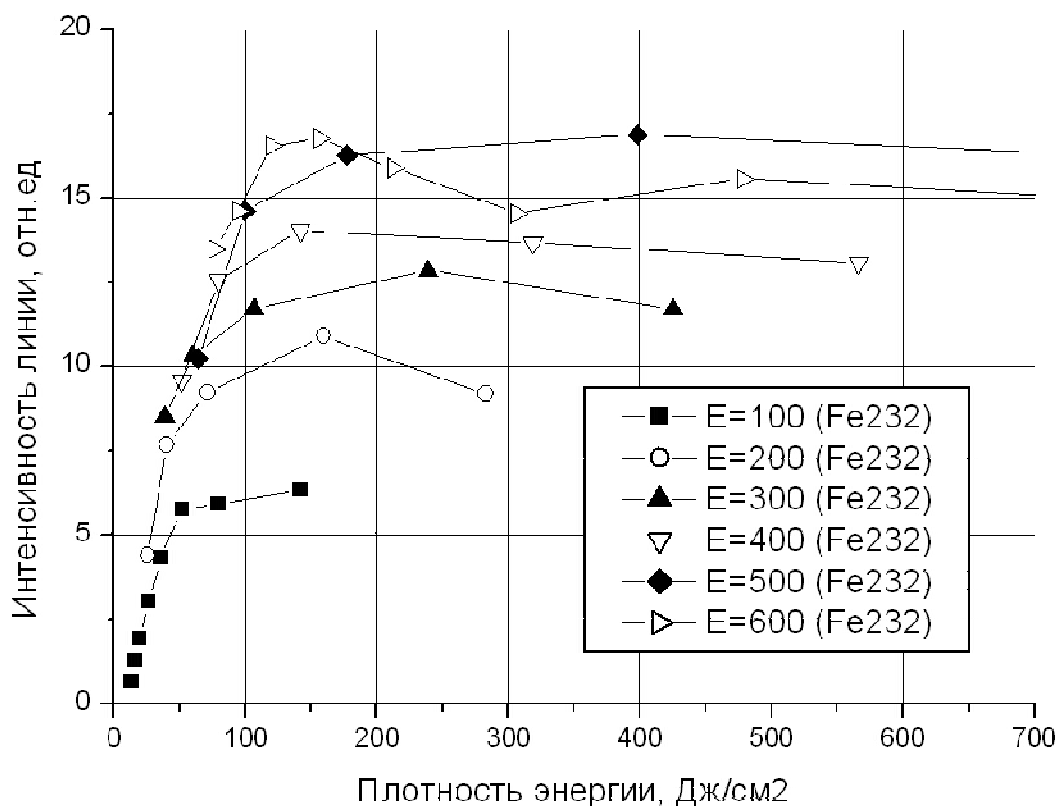


Рис.5 Зависимость интенсивности линии основы стального образца от плотности энергии при фиксированных значениях энергии и изменении диаметра пятна от 300 до 1000 мкм

Литература

1. Cremers D.A., Radziemski L.J. Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy. 2006 John Wiley & Sons, Ltd
2. Miziolek A.W., Palleschi V., Schechter I. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. 2006 Cambridge University Press
3. Singh J.P., and Thakur S.N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. 2007 Elsevier Science Publishing
4. Першин С.М. Нелинейный рост эффективности взаимодействия второго импульса с мишенью при возбуждении плазмы цугом импульсов Nd:YAG лазера // Квантовая электроника. Том 39, 2009. с. 63 - 67.
5. Климентов С.М., Гарнов С.В., Конов В.И., Кононенко Т.В., Пивоваров П.А., Царькова О.Г., Брайтинг Д., Даусингер Ф. Роль низкопорогового пробоя воздуха в абляции материалов короткими лазерными импульсами // Труды ИОФАН. Том 60, 2004. с. 13 - 28

ПРИМЕНЕНИЕ МАЛОГАБАРИТНОГО СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2» В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ АНАЛИЗЕ

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

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

«ВМК-Оптоэлектроника» с 1992 года производит малогабаритные спектрометры типа «Колибри» на основе оптической схемы Черни-Тернера и одной линейки фотодиодов. Опыт использования прибора в области спектрального анализа, биохимии и прикладной оптики показал необходимость улучшения ряда его параметров. С этой целью в 2006 году была проведена модернизация спектрометра [1]. Прибор получил название «Колибри-2». К особенностям нового спектрометра можно отнести переменный рабочий спектральный диапазон (в интервале 190-1100 нм) и разрешение (от 1 нм до 0,1 нм), более высокую разрешающую способность, сниженный в 3-5 раз уровень фонового излучения (менее 0,05%), более высокое быстродействие (до 1 мс) и линейность выходного сигнала (более 99,5%), герметичность и газонаполнение инертным газом корпуса прибора. Благодаря указанным особенностям «Колибри-2» способен решать задачи, с которыми не справлялся его предшественник.

Цель данной работы – ознакомить специалистов с результатами применения спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном спектральном анализе (АЭСА).

Определение элементов таблицы Менделеева методом пламенной фотометрии проводится в видимой и ближней ИК области спектра (400 – 800 нм). Спектрометр «Колибри-2», с указанным рабочим спектральным диапазоном имеет разрешение 0,4 нм. Такие характеристики прибора позволяют использовать его для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов. Например, на Новосибирском заводе химконцентратов с помощью спектрометра «Колибри-2» и воздушно-ацетиленовой горелки решена задача одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов в растворах лития [1]. В «Колибри-2» по сравнению с предшественником уровень фонового излучения снижен в 5 раз, что должно было снизить пределы обнаружения элементов. Для их определения раствор лития с известной концентрацией щелочных и щелочноземельных металлов разбавлялся дистиллированной водой для уменьшения концентрации этих элементов. Полученная таким образом минимальная концентрация, при которой «Колибри-2» способен зарегистрировать спектральные линии анализируемых элементов, составила около 1 ppb, что в 3-5 раз лучше, чем в спектрометре «Колибри» первого поколения. На рис. 1 для примера показаны спектральные линии калия

при его концентрации 1,5 ppb в 0,05 % растворе лития. Следует отметить, что ОСКО интенсивности аналитической линии К 769.8974 нм по образцам сравнения с концентрацией от 0,0015 до 5 ppm не превышает 1 %.

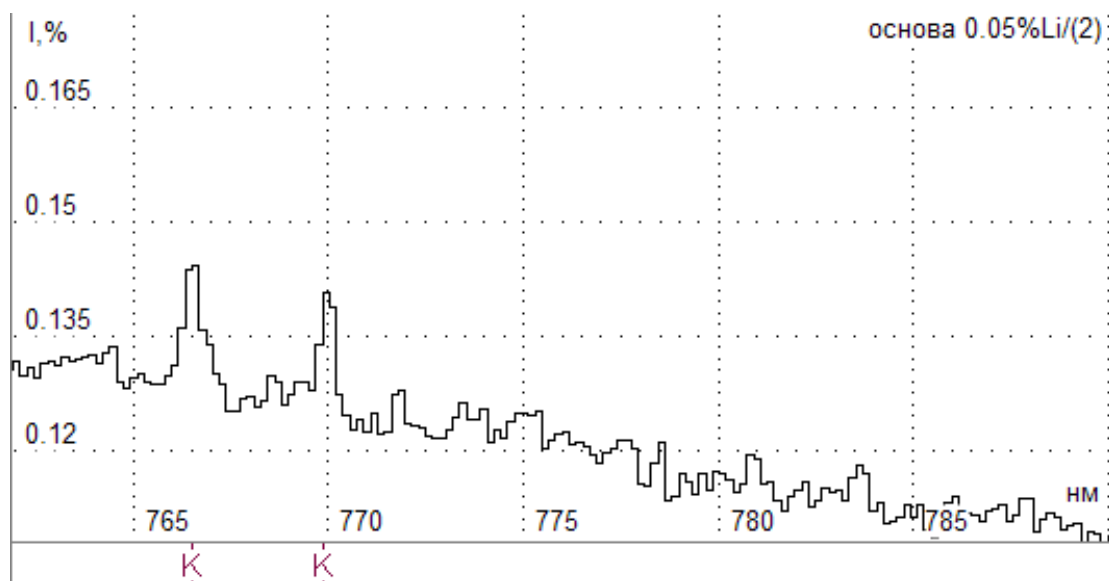


Рис. 1. Участок спектра с аналитической линией К $\lambda = 769.8974$ нм первого образца сравнения (0.0015ppm к раствору)

Спектральные приборы, способные зарегистрировать диапазон 200–1000 нм, содержащий большинство аналитических линий АЭСА [2], зачастую имеют либо недостаточное разрешение, либо регистрируют этот диапазон по частям. Однако высокое разрешение требуется лишь в диапазоне 200–450 нм, содержащем большое количество спектральных линий, а в видимой и ближней ИК области для анализа достаточно прибора со средней дисперсией (1-10 нм/мм). Учитывая это, спектрометр «Колибри-2» с дисперсией 5 нм/мм и шириной рабочего диапазона 160 нм (с решеткой 1500 штр/мм) может использоваться как дополнительный прибор, расширяющий диапазон комплексов АЭСА в видимую и ближнюю ИК область.

С этой целью он используется, например, на Екатеринбургском заводе по обработке цветных металлов. Первоначально, на предприятии для анализа металлов платиновой группы применялся модернизированный с помощью анализатора МАЭС спектрометр «Baird» (США) с диапазоном 213,5-450,5 нм. Определение таких элементов как барий (493 нм) и натрий (589 нм) методом АЭСА не проводилось. Спектральный диапазон комплекса был расширен путем установки параллельно спектрометру «Baird» спектрометра «Колибри-2». Излучение от анализируемой пробы освещало одновременно входную щель спектрометра «Baird» и вход волоконно-оптического кабеля, который направлял излучение

в спектрометр «Колибри-2». Для снижения фонового излучения перед волоконно-оптическим кабелем был установлен фильтр, не пропускающий излучение с длиной волны <400 нм. В «Колибри-2» использовалась решетка 1500 штр/мм, рабочий спектральный диапазон спектрометра составлял 450-610 нм. Была установлена минимальная ширина входной щели 7 мкм, это позволило, во-первых, повысить спектральное разрешение до 0,1 нм, во-вторых, согласовать интенсивности спектральных линий, полученных с помощью «Колибри-2» и «Baird». Это важно, учитывая, что спектры, используемые для анализа, регистрировались на обоих приборах одновременно. Расширение диапазона комплекса позволило добавить к анализируемым элементам барий и натрий. Спектральные линии и градуировочные графики данных элементов изображены на рис.2.

Обзорный спектр родиевого СОП Рд5, зарегистрированный на двух спектрометрах одновременно, приведен на рис.3.

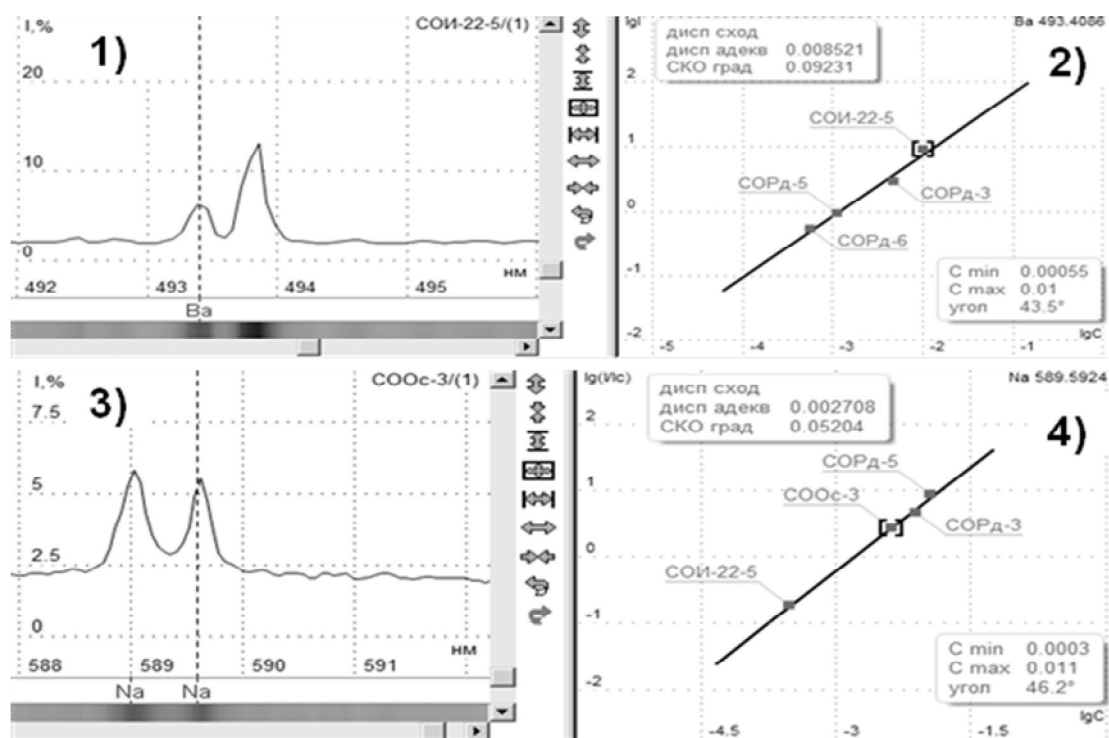


Рис. 2. Спектральные линии и градуировочные графики бария (1,2) и натрия (3,4), соответственно

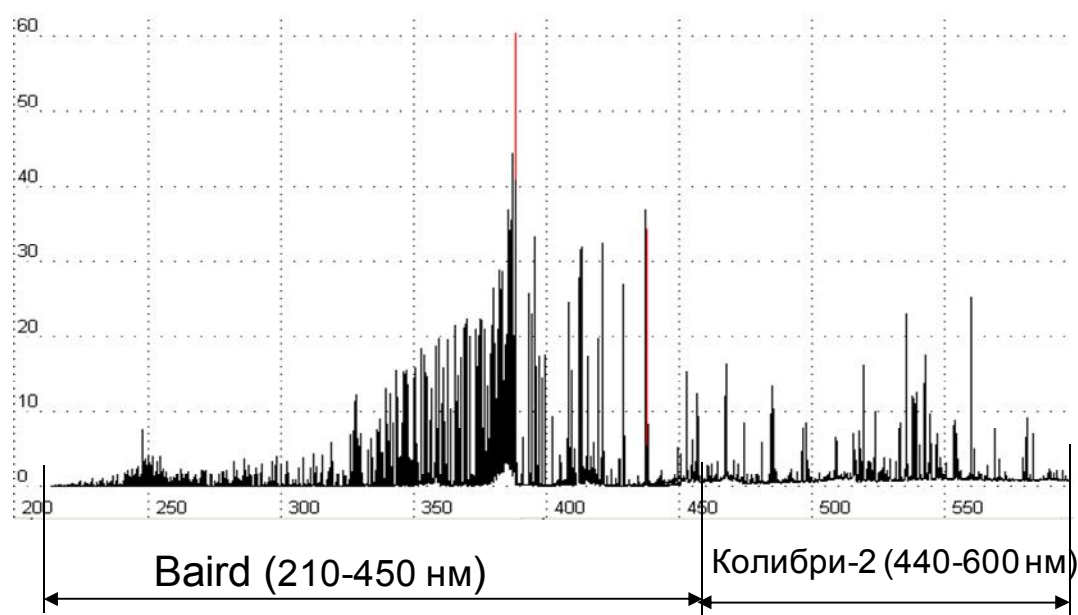


Рис. 3. Обзорный спектр СОП Рд5, зарегистрированный на спектрометрах «Baird» и «Колибри-2» одновременно

«Колибри-2» позволяет считывать до 1000 спектров в секунду. Благодаря этому в АЭСА можно регистрировать отдельные импульсы разряда генератора [3], работающего с частотой до 500 Гц. Размер пятна прожига каждого импульс порядка 0,1 мм, что сравнимо с размером оксидных включений в сталях. Чтобы проверить возможность регистрации этих включений были получены зависимости интенсивности спектральных линии от времени (кривые выгорания) для трех спектральных линий, изображенные на рис.4.

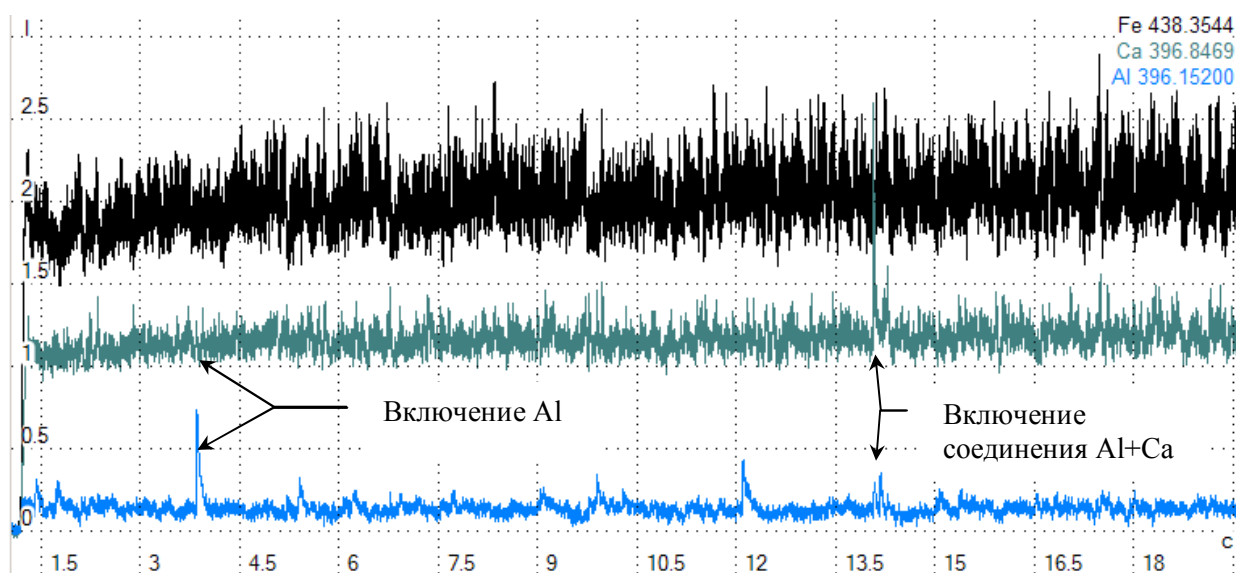


Рис.4. Кривые выгорания железа (1), кальция (2) и алюминия (3)

Графики получены для стали марки 12Х18Н10. При возбуждении спектра использовался генератор «Шаровая молния» [4] в режиме: однополярный искровой разряд частотой 100 Гц, силой тока 50 А, и длительностью импульса 100 мкс, спектры регистрировались с частотой 2 мс, при горении проба продувалась аргоновым потоком 3 л/мин. На верхнем графике изображена кривая выгорания железа Fe 438,3544 нм, видно, что интенсивность спектральной линии слабо меняется во времени, то есть железо «горит» равномерно. На среднем графике изображена кривая выгорания кальция Ca 396,8469 нм, на нижнем – алюминия Al 396,152 нм. Во-первых, следует отметить, что на данных графиках (2 и 3) имеются отдельные «пички», соответствующие моменту сгорания включений кальция и алюминия, во-вторых, в некоторые моменты времени вспышки двух элементов совпадают, это говорит о том, что включение, отвечающее за данную вспышку, представляет собой соединение кальция и алюминия. Учитывая, что вспышки на кривой выгорания – это повышенная интенсивность спектральной линии элемента (Al или Ca) и, следовательно, его повышенная концентрация, то по количеству вспышек можно судить о количестве включений на поверхности пробы, а по амплитуде вспышек – о концентрации включений.

Таким образом, новый спектрометр «Колибри-2» за счет улучшенных характеристик имеет более широкую область применения, чем его предшественник. Низкий уровень фонового излучения (менее 0,05%) позволяет снизить пределы обнаружения элементов, перестраиваемые рабочий диапазон длин волн и разрешение дают возможность выбирать оптимальную ширину одновременно регистрируемого спектрального диапазона, повышенное быстродействие позволяет регистрировать спектры с частотой до 1000 в секунду, что можно использовать, например, при анализе оксидных включений в сталях.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2010-8.

Литература

1. Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Селюнин Д.О. Многоканальный спектрометр «Колибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 35-39.
2. Бабушкин А.А. и др. Методы спектрального анализа. М.: Издательство Московского университета, 1962. 509 с.
3. Григорович К.В. Новые возможности современных методов определения газообразующих примесей в металлах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. №1. С. 23-34.
4. Гаранин В.Г., Мандрик Е.М. Программируемый генератор для возбуждения спектров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 29-34.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2» ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Б.М. Аюпов, В.Р. Шаяпов

Институт неорганической химии СО РАН

Применение световодов для подачи излучения и отвода преобразованного потока позволяет исследовать твердые тела в виде пленок, пластин, мелких частиц. По сравнению со стационарными приборами малая апертура коллиматоров дает возможность свободного перемещения их вблизи образцов, что позволяет получать спектры от образцов с разной геометрией. Если речь идет только о зеркальной компоненте отраженного или прошедшего света, то для этого следует только зафиксировать коллиматоры входящего и выходящего пучков света.

В настоящее время в лаборатории эпитаксиальных слоёв Института неорганической химии СО РАН спроектированы и изготовлены приставки для фиксации коллиматоров:

- Набор держателей типа «этажерка» позволяет получать спектры отражения от гладких поверхностей и от пленок на подложках под углами падения света на образец 20, 45, 70°. При изучении прозрачных пленок на подложках в спектрах отражения наблюдаются экстремумы интенсивности. По их местоположению можно оценить оптическую толщину (произведение геометрической толщины пленки на её показатель преломления), а по положению экстремумов при двух углах падения света на образец – показатель преломления пленки.

- Приставка для получения спектров отражения от плоских поверхностей и от пленок на полированных подложках под углом падения света на образец 80°.

- Приспособление для получения спектров пропускания для горизонтального расположения образца, что позволяет работать с пленками, прикасаться к которым очень нежелательно.

- Приставка на основе металлографического микроскопа, позволяющая точно позиционировать положение пятна света на образце, что бывает очень полезным при определении клиновидности прозрачных пленок на подложках.

- Приспособление на основе максимального сближения излучающего и принимающего коллиматоров на одной стороне образца, позволяющее получать спектры отражения порошков. Спектры отражения порошков используются для определения параметров цвета по стандарту CIE Lab даже люминесцирующих материалов.

- Приспособление на основе максимального сближения излучающего и принимающего коллиматоров, позволяющего получать спектры пропускания малых частиц размером порядка одного миллиметра.

Созданные приставки позволяют экспериментально решать многие задачи, для решения которых обычно требуются несколько разных приборов.

В настоящее время коллиматоры спектрометра «Колибри-2» установлены на плечах гониометра ГС-5. Таким образом, получен спектрометр с погрешностью установки углов падения света на образец $\pm 0^{\circ}00'05''$. Одна из задач, которую планируется решать на таком приборе – определение показателей преломления и их зависимости от длины волны призм из разнообразных кристаллов. Кроме того, на таком приборе можно получать спектры отражения при изменении углов наблюдения, что позволит находить параметры шероховатости поверхности. В ближайшем будущем планируется получать спектры диффузной компоненты в интегральном варианте, для чего требуется изготовление фотометрического шара и приобретения коллиматора с большой апертурой. Использование световодов позволяет также планировать изготовление приставок для получения спектров отражения и пропускания при температурах, отличных от комнатной.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЛАЗМЫ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2»

В.Р. Шаяпов, А.Б. Рогов, Ю.М. Румянцев

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630098, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3
E-mail: shayapov@ngs.ru*

В настоящее время многие практически важные процессы получения пленок и покрытий различного функционального назначения могут быть проведены только с использованием активации плазмой. В таких процессах применяется широкий диапазон способов возбуждения плазмы – дуговой разряд постоянного тока, низкочастотный, высокочастотный, сверхвысокочастотный разряды, возбуждение газовой фазы мощными лазерами, электронными пучками [1-3]. Изучение химического состава плазмы – важнейшая задача современной плазмохимической технологии, особенно в микроэлектронике, в технологии получения упрочняющих, оптических покрытий. Знание состава химически и энергетически активных частиц плазмы позволяет лучше понять сложные механизмы процессов роста покрытий. Основные оптические методы анализа химического состава плазмы – инфракрасная спектроскопия поглощения [4] и оптическая эмиссионная спектроскопия (ОЭС) [5].

Уникальные возможности для исследования химического состава и физических характеристик плазмы методом ОЭС дает применение малогабаритного многоканального спектрометра «Колибри-2» [6]. Спектрометр обладает широким спектральным диапазоном (200-1100 нм), очень низким уровнем шума, большим динамическим диапазоном. В силу компактности прибор может быть использован на любых плазмохимических установках, если возможен выход излучения плазмы через волоконно-оптический кабель. Кроме того, очень малое время регистрации спектра (от 10 мс) и возможность автоматической работы по заданной программе позволяют исследовать процессы, механизм которых меняется во времени.

Цели данной работы – демонстрация возможностей спектрометра «Колибри-2» в изучении плазмохимических процессов, поиск взаимосвязи полученных спектроскопических данных с механизмами процессов. Представлены результаты исследования методом ОЭС процесса плазменно-электролитического окисления сплава алюминия в силикатно-щелочном электролите. Установлена зависимость интенсивности эмиссионных линий элементов, содержащихся в электролите и в сплаве, от времени, найдена взаимосвязь полученных зависимостей со стадиями процесса и строением

покрытий. Также изучен процесс плазмохимического осаждения пленок карбонитрида кремния из смеси гексаметилдисилазана и гелия в плазме высокочастотного разряда. Установлены типы атомов, молекул и свободных радикалов в плазме, что необходимо для выяснения степени разложения исходного вещества, механизмов его активации, понимания роли активных частиц плазмы в формировании твердой пленки карбонитрида кремния.

Авторы благодарят д.т.н. В.А. Лабусова, И.А. Зарубина, д.т.н. Б.М. Аюпова, к.х.н. М.Л. Косинову, к.х.н. Н.И. Файнер за помощь в работе и обсуждение результатов.

Литература

1. А. А. Золотухин, А. Н. Образцов, А. О. Устинов, А. П. Волков. Образование наноуглеродных пленочных материалов в газоразрядной плазме // ЖЭТФ. 2003. Т. 124. Вып. 6(12). С. 1291-1297.
2. L. Barbadillo, F.J. Gómez, M.J. Hernández, J. Piqueras. Nitrogen incorporation in amorphous SiCN layers prepared from electron cyclotron resonance plasmas // Appl. Phys. A. 1999. V. 68. P. 603-607.
3. J. J. Camacho, L. Díaz, M. Santos *et. al.* Optical emission spectroscopic study of plasma plumes generated by IR CO₂ pulsed laser on carbon targets // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 1-13.
4. P. Raynaud, T. Amilis, Y. Segui. Infrared absorption analysis of organosilicon/oxygen plasmas in a microwave multipolar plasma excited by distributed electron cyclotron resonance // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 138-139. P. 285-291.
5. P. Jamroz, W. Zyrnicki. Spectroscopic study of the decomposition process of tetramethylsilane in the N₂-H₂ and N₂-Ar low pressure plasma // Diamond Relat. Mater. 2005. V. 14. P. 1498 – 1507.
6. В. А.Лабусов, А. Н. Путьмаков, М. С.Саушкин и др. Многоканальный спектрометр «Колибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии // Завод. лаборат. Спец. вып. 2007. Т. 73. С. 35-39.

ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОКАНАЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА МАЭС ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ МАРОК РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ ГОТОВЫХ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

А.Э. Кохановский

ООО «НТК «Криогенная техника», г. Омск, info@cryontk.ru

В современных приборах, машинах и механизмах широко используются в качестве уплотнения подвижных и неподвижных соединений резинотехнические изделия (РТИ), например: манжеты, кольца, прокладки. В производственных условиях имеют место случаи негерметичности узлов по резиновым уплотнениям. Наиболее распространенной причиной негерметичности является использование для изготовления уплотнительного элемента резиновой смеси, не предусмотренной технической документацией марки. Поэтому достаточно часто возникает необходимость в определении марки резиновой смеси, из которой было изготовлено резинотехническое изделие.

Резина — продукт вулканизации каучука, сложная многокомпонентная система, состоящая из органических и неорганических веществ. В таблице 1 приведены некоторые марки резиновых смесей и их рецептурный состав по данным НИИРП.

Таблица 1 Марки резиновых смесей и их рецептура

Марка резиновой смеси	Неорганические вещества, входящие в состав смеси	Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии. нм
НО68-1	ZnO MgO	Zn Mg	328,232 277,669; 277,827; 277,982; 278,141; 278,297;
ИРП-1078	ZnO	Zn	328,232
ИРП-1118	ZnO	Zn	328,232
ИРП -1287	CaBF ₄ BaSO ₄ MgO	Ca Ba Mg	315,89; 317,9 233,5 277,669; 277,827; 277,982; 278,141; 278,297;
ИРП-1225	CaBF ₄ BaSO ₄ CaSiO ₃	Ca Ba Si	315,89; 317,9 233,5 288,10; 251,6; 252,8
В -14-1	ZnO	Zn	328,232

Наличие в резиновой смеси неорганических веществ легло в основу идентификации марки по внешнему виду и количеству озоленного остатка и присутствию линий в спектре озоленного остатка.

Экспериментальная часть

Для проведения работы были изготовлены образцы в виде пластин по режимам, предусмотренным в НТД. Из образцов отбирались навески по 5 г в виде нарезанных кубиков размером ребра 2 мм, которые затем помещались в тигли, доведенные до постоянного веса и озолялись в муфельной печи при температуре от 600 до 1000 °С в зависимости от марки резиновой смеси. Озоленные остатки резиновых смесей отличаются друг от друга по внешнему виду и количеству. Спектральному исследованию подвергались озоленные остатки, которые измельчали в яшмовой ступке, яшмовым пестом и смешивали с порошком графита, полученного из спектрально чистых графитовых электродов для спектрального анализа марки ОСЧ 7-4 производства ОАО «Графи». Полученной смесью заполняли кратер графитового электрода.

Качественный анализ проводили с помощью комплекса атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС. В состав комплекса входит: источник возбуждения спектра УГЭ-4; спектрограф ИСП-30; многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС.

Режим возбуждения спектра от генератора УГЭ-4:

дуга переменного тока; ток – 5 А; режим – 3; делитель – 2; напряжение – 300 В; схема – простая; аналитический промежуток – 2 мм.

Режим регистрации спектра:

обжиг – 1 с; экспозиция – 250 мс; накоплений – 40; общая экспозиция – 10 сек.

Обработка и регистрация спектров произведена программой «Атом 3.0».

Для примера на рис.1 показаны спектры нескольких проб, взятых от РТИ, а в таблице 2 соответствующие им интенсивности спектральных линий. На спектрах чётко видно наличие характерных спектральных линий элементов, имеющих в резиновой смеси.

Таблица 2 Интенсивности спектральных линий магния и цинка

Образец	Наименование элемента и длина волны, нм					
	Mg 277,669	Mg 277,827	Mg 277,982	Mg 278,141	Mg 278,297	Zn 328,232
Кольцо № 1	68	61	110	65	69	216
Кольцо № 2						194
№ 3 НО-68-1	59	51	98	55	59	180
№ 4 В-14-1						296
№ 5 ИРП-1078						206

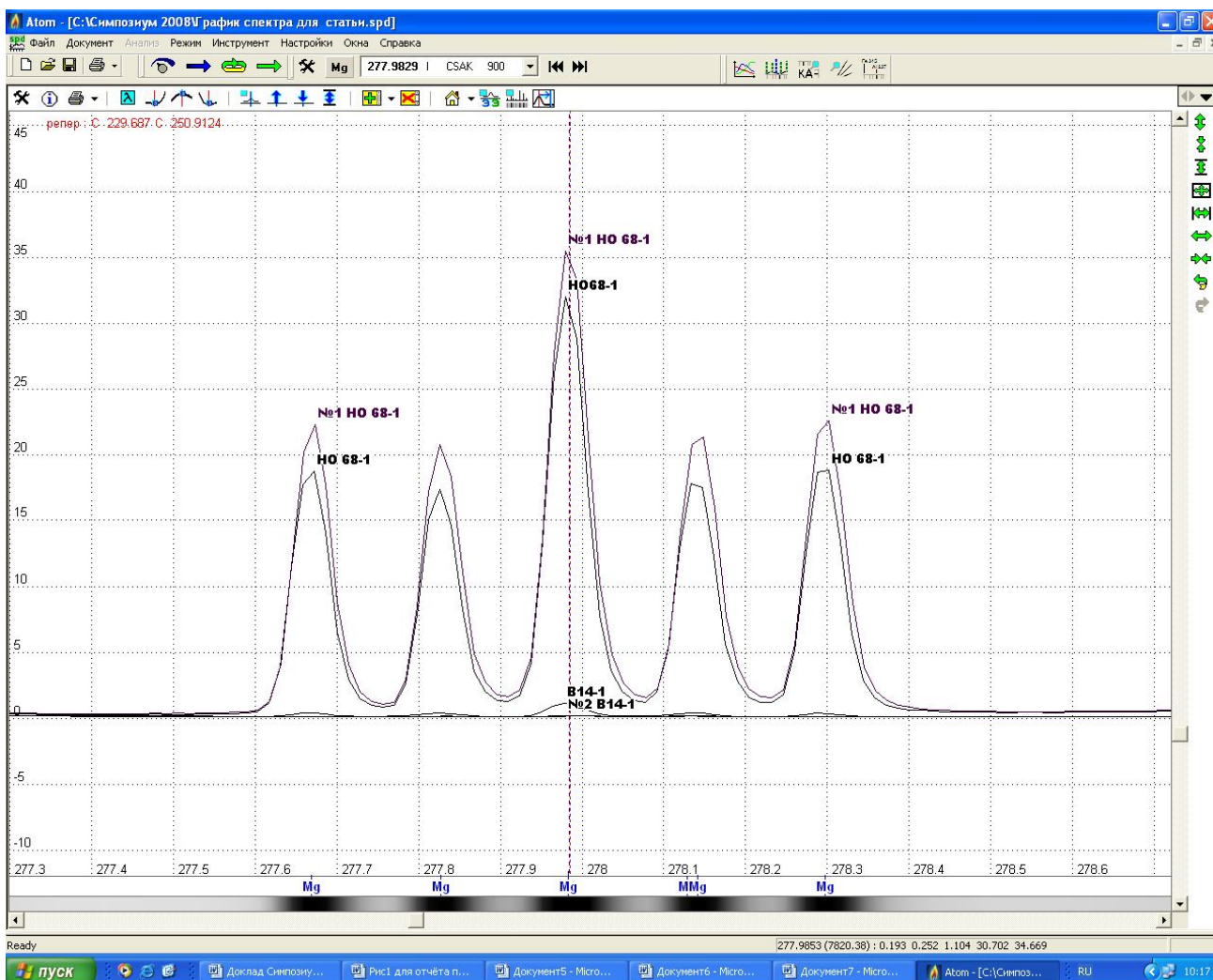


Рис.1 Спектральные линии магния

№ 1 – кольцо из резиновой смеси HO-68-1.

№ 3 – образец резиновой смеси HO-68-1.

Спектры образцов № 1 и № 3 идентичны.

В остальных спектрах образцов № 2 и № 4-5 линии магния отсутствуют.

Это позволяет успешно идентифицировать марку резиновой смеси.

Выводы

Применение комплекса атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС позволяет быстро и уверенно идентифицировать необходимые линии в спектре и устанавливать марку резиновой смеси, из которой изготовлены РТИ.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ РЕЗУЛЬТАТА АНАЛИЗА ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ДУГОВЫМ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ С МАЭС

А.М. Петров, В.Б. Барановская, Ю.А. Карпов

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

Для определения примесей в цветных и редких металлах (ЦРМ) используют различные методы анализа: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES), атомно-абсорбционная спектрометрия (AAS), оптические спектральные методы (OES) с дуговым и искровым источниками возбуждения спектров, радиоактивационный, спектрофотометрический, колориметрический, полярографический.

Лидирующим методом определения примесей в ЦРМ на протяжении многих лет являлся дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ (ДАЭА). Широкий динамический диапазон, отсутствие необходимости растворения пробы, высокая чувствительность, доступность аппаратуры и универсальность – эти достоинства метода обеспечивают его востребованность по сей день.

ДАЭА применительно к ЦРМ в основном распространяется на чистые и высокочистые металлы, применяемые в таких производственных сферах как энергетика, полупроводниковая техника, СВЧ приборостроение, оптоэлектроника, выпуск сенсорной и инфракрасной техники.

Современный этап развития ДАЭА связан с обновлением аппаратурной базы метода. Использование приборов с фотографической и фотоэлектронной регистрацией сопровождалось большим числом ограничений: зависимость от фотоматериала, ограниченность числа параллельных определений, ручная обработка спектра, многостадийность процесса – для фотопластин; ограничения в выборе линий и возможностях обработки результатов – для ФЭУ. Появление модернизированных устройств регистрации, таких как Многоканальный Анализатор Эмиссионных Спектров на основе сборок фотодиодных линеек и его программное сопровождение, позволило повысить эффективность ДАЭА для некоторых объектов.

Разработанный «ВМК-Оптоэлектроника» Многоканальный Анализатор Эмиссионных Спектров на основе фотодиодной системы регистрации позволяет на базе классического дугового спектрометра создать новый аналитический комплекс, обладающий улучшенными эксплуатационными и метрологическими характеристиками (МХ).

Приборное обновление и возрастающие потребности производства в экспрессных, точных и чувствительных методах анализа ЦРМ явились предпосылками разработки новых спектральных методик. Аналитический сигнал в спектральном анализе зависит от множества факторов, в частности, от способа пробоподготовки, условий окружающей среды, метода калибровки и т.д. В связи с этим для разработки методик представляется целесообразным использовать подход, основанный на составлении бюджета неопределенности результата.

Целью данной работы явилось оценивание неопределенности определения примесных элементов в ЦРМ методом ДАЭА с МАЭС.

По результатам проделанной работы выявлены и оценены основные источники, вносящие вклад в суммарную неопределенность результатов анализа ЦРМ методом ДАЭА с фотодиодной регистрацией.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-4119.2010.3) и Министерства образования и науки РФ (ГК 01.648.11.3008)

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕРНИЗИРОВАННОГО ДФС-51 С АНАЛИЗАТОРОМ МАЭС В КАЧЕСТВЕ МНОГООСНОВНОГО СПЕКТРОМЕТРА

В.Н. Самопляс, Н.Н. Гаврилюков

*ООО «Западно-Сибирский металлургический комбинат»
654043, Новокузнецк, Шоссе Космическое, 16, rslczl@zsmk.ru*

В 2004 году в лаборатории ОАО «ЗСМК» была проведена модернизация вакуумного спектрометра ДФС-51, путем замены системы регистрации спектра на анализатор МАЭС с программным обеспечением «Атом» производства «ВМК-Оптоэлектроника».

В конце 2005 года штатный генератор ИВС-6 был заменен на генератор «Шаровая молния-250». Это программно управляемый генератор, обеспечивающий дуговой разряд с током до 40 А и искровой с током до 250 А. В результате мы получили спектрометр, обеспечивающий регистрацию полного спектра в диапазоне 172,89–329,25 нм с генератором, имеющим широкий выбор режимов возбуждения спектра. Это позволило анализировать сплавы на основе железа, меди, алюминия и т.д. Отдельные результаты, полученные нами при исследовании возможности применения МАЭС и генератора ШМ-250, были опубликованы в работах [1, 2].

В настоящее время на спектрометре выполняется анализ стали углеродистой, чугуна литейного, высоколегированных сталей, меди марки М1 и сплавов на медной основе, алюминия марок АВ97 и АВ87.

Для анализов сплавов на основе железа, меди и алюминия градуировочные графики построены в относительных интенсивностях с использованием элемента основы в качестве внутреннего стандарта. Использована линейная система координат (программа «Атом» позволяет строить градуировочные графики в линейной, логарифмической и смешанной системах координат).

В качестве реперных линий, обеспечивающих коррекцию смещения спектра относительно МАЭС, выбраны спектральные линии элемента основы. Так как режим работы генератора выбирается в зависимости от диапазона определяемых концентраций, реперные линии могут отличаться даже при анализе сплавов с одинаковой основой. Это связано с тем, что, с одной стороны, реперные линии должны иметь достаточную интенсивность для уверенной регистрации, с другой стороны, необходимо исключить насыщение МАЭС.

Далее приведены режимы работы генератора, выбранные для анализа различных сплавов и параметры градуировочных графиков.

Анализ сплавов на основе железа

Сталь углеродистая

Для построения градуировочных графиков использованы стандартные образцы импортного и отечественного производства: комплект ST01d÷ST10d (фирма Shimadzu), УГ0е÷УГ9е, УГ63, УГ81÷86, СОП 003÷005 (ЗАО ИСО). Кроме них применялись рабочие пробы и стандартные образцы предприятия (СОП).

Выбраны следующие реперные линии железа: Fe 176,066; Fe 205,733; Fe 282,327; Fe 326,561.

В таблице 1 приведены параметры работы генератора, выбранные для анализа стали углеродистой. Названия параметров взяты из окна программы «Генератор тока», управляющей работой генератора. Первая ступень (пауза) соответствует времени продувки перед началом обсыхания образца. Вторая ступень — предварительный обжиг, третья — экспозиция. Ток1 — начальный ток разряда, Ток2 — величина тока в течение разряда.

Таблица 1. Режим работы генератора при анализе стали углеродистой

Режим		Генерация тока	Длительность, мкс	Частота, Гц	Ток1, А	Ток2, А	Время, с
1	Пауза						5,0
2	Искра	однополярная	50	301	150	100	7,0
3	Искра	однополярная	50	301	100	50	5,0

В таблице 2 приведены спектральные линии определяемых элементов, использованные для анализа стали, линии внутреннего стандарта, диапазоны определения концентраций, порядок и СКО градуировочных графиков.

Таблица 2. Параметры градуировочных графиков при анализе стали углеродистой

Аналитическая линия, нм	Линия внутреннего стандарта, нм	Диапазон градуировочного графика, %	СКО градуировочного графика	Вид градуировочного графика, (1 или 2 порядка)
C I 193,027	Fe I 309,157	0,02 – 0,907	0,03	1, чувств.* 0,5
Si I 212,412	Fe I 280,579	0,019 – 1,69	0,1	2
Mn I 279,481	Fe I 309,157	0,036 – 0,78	0,01	2
S I 180,670	Fe I 309,157	0,003 – 0,138	0,003	2
P I 177,434	Fe I 177,192	0,0047 – 0,03	0,0009	1, чувств. 0,9
Cr II 298,919	Fe I 187,682	0,02 – 2,05	0,006	2
Ni II 227,877	Fe I 245,347	0,015 – 2,06	0,03	2
Cu II 211,210	Fe I 187,682	0,043 – 0,621	0,02	2
V II 313,026	Fe I 309,157	0,046 – 1,72	0,005	2
Ti II 307,523	Fe I 187,682	0,0055 – 0,32	0,008	1, чувств. 0,9
Mo II 281,615	Fe I 187,682	0,030 – 0,519	0,006	2
Al I 176,713	Fe I 177,192	0,0037 – 0,63	0,001	1, чувств. 0,7
As I 197,198	Fe I 177,192	0,0053 – 0,123	0,0002	1, чувств. 0,8
Nb I 313,079	Fe I 309,157	0,065 – 0,206	0,03	1, чувств. 0,9

* чувствительность, рассчитанная программой «Атом» и указываемая в параметрах градуировки

Чугун литейный

Для построения использовали стандартные образцы импортного и отечественного производства (комплекты 241В÷249В, ЧЛ1÷ЧЛ4, ЧГ1д÷ЧГ5д) с применением рабочих проб и СОП.

Реперные линии: Fe 178,466; Fe 217,808; Fe 273,547; Fe 280,452; Fe 288,374; Fe 309,157.

Режим работы генератора, выбранный для анализа чугуна, приведен в таблице 3.

Таблица 3. Параметры работы генератора ШМ-250, выбранные для анализа чугуна

Режим	Генерация тока	Длительность, мкс	Частота, Гц	Ток1, А	Ток2, А	Время, с
1	Пауза					5,0
2	Искра	однополярная	40	301	50	7,0
3	Искра	однополярная	40	301	50	6,0

Таблица 4. Параметры градуировочных графиков при анализе чугуна литейного

Аналитическая линия, нм	Линия внутреннего стандарта, нм	Диапазон градуировочного графика, %	СКО градуировочного графика	Вид градуировочного графика, (1 или 2 порядка)
C I 193,027	Fe I 227,992	1,84 – 4,06	0,01	2
Si I 212,412	Fe II 205,733	0,207 – 3,6	0,1	2
Mn II 293,305	Fe I 227,992	0,06 – 1,82	0,03	2
S I 180,670	Fe I 305,908	0,003 – 0,123	0,005	2
P I 178,222	Fe I 187,682	0,007 – 0,67	0,007	2
Cr II 267,717	Fe I 227,992	0,029 – 1,16	0,01	2
Ni II 227,877	Fe I 227,992	0,021 – 1,88	0,004	1, чувств. 1,0
Cu II 223,014	Fe I 227,992	0,011 – 1,39	0,005	2
V II 313,026	Fe I 227,992	0,002 – 0,46	0,002	1, чувств. 1,1
Ti II 307,523	Fe I 227,992	0,001 – 0,2	0,003	2
Mo II 202,030	Fe I 227,992	0,001 – 1,21	0,003	2
Al I 175,950	Fe I 187,192	0,003 – 0,105	0,001	1, чувств. 0,9
As I 197,198	Fe I 227,992	0,002 – 0,079	0,0009	2
Co II 228,615	Fe I 227,992	0,004 – 0,408	0,002	1, чувств. 0,9
Zn II 202,548	Fe I 227,992	0,0005 – 0,027	0,01	2

Сталь высоколегированная

Из-за отсутствия в нашем распоряжении стандартных образцов высоколегированных сталей для построения градуировочных графиков использовались рабочие пробы, проанализированные многократно химическими стандартизованными методиками и СОП.

При использовании МАЭС невозможно выбрать условия регистрации для каждой спектральной линии, исключаяющие насыщение измерительных ячеек, как это делается, например, изменением напряжения питания ФЭУ. При анализе высоколегированных сталей это приводит к необходимости выбора оптимального режима возбуждения спектра для одновременного определения элементов, содержание которых отличается на 2 – 3

порядка. Изменение режима работы генератора, в свою очередь, может потребовать выбора других реперных линий, линий внутреннего стандарта и определяемых элементов.

Медь марки М1

На модернизированном спектрометре ДФС-51 выполняется входной контроль меди марки М1. Был проведен эксперимент по оценке внутрилабораторной прецизионности метода на соответствие требованиям ГОСТ 9717.1-82 «Медь. Методы спектрального анализа по металлическим образцам с фотоэлектрической регистрацией спектра» [3]. Полученные результаты показали, что МАЭС соответствует требованиям ГОСТ. Поскольку ГОСТ 9717.1-82 не нормирует показатели точности для определения содержания серы, с использованием МАЭС была аттестована методика определения содержания серы в меди марки М1 [4].

Химический состав меди марки М1 по ГОСТ 859-2001 [5]: висмут не более 0,001%; железо не более 0,005%; никель не более 0,002%; цинк не более 0,004%; олово не более 0,002%; сурьма не более 0,002%; мышьяк не более 0,002%; свинец не более 0,005%; сера не более 0,004.

Для построения градуировочных графиков использовали государственные стандартные образцы (комплекты СОМ1÷СОМ9; МЧ1÷МЧ10).

Реперные линии: Cu 184,031; Cu 186,713; Cu 242,443; Cu 307,379.

Таблица 5. Режим работы генератора при анализе меди марки М1

Режим		Генерация тока	Длительность, мкс	Частота, Гц	Ток1, А	Ток2, А	Время, с
1	Пауза						5,0
2	Искра	однополярная	200	301	100	50	5,0
3	Искра	однополярная	200	301	100	50	10,0

Таблица 6. Параметры градуировочных графиков при анализе меди марки М1

Аналитическая линия, нм	Линия внутреннего стандарта, нм	Диапазон градуировочного графика, %	СКО градуировочного графика	Вид градуировочного графика, (1 или 2 порядка)
Bi II 190,178	Cu II 234,873	0,00023 – 0,00317	0,0005	1, чувств. 0,9
Fe I 238,203	Cu II 234,873	0,00033 – 0,0205	0,01	2
Ni II 241,613	нет	0,00058 – 0,0402	0,4	2
Zn II 206,200	Cu II 208,292	0,00055 – 0,0074	0,06	2
Sn II 189,930	Cu I 307,379	0,00052 – 0,051	0,01	2
Pb I 283,305	Cu II 234,873	0,00066 – 0,0513	0,0003	1, чувств. 1,2
Sb I 206,833	Cu II 184,031	0,00058 – 0,0099	0,01	2
As I 197,198	Cu II 208,292	0,00046 – 0,0494	0,002	2
S I 180,670	Cu II 242,443	0,00077 – 0,0098	0,0007	1, чувств. 1,0
P I 178,222	Cu II 307,379	0,00021 – 0,089	0,002	2

Алюминий АВ87 и АВ97

По ГОСТ 295-98 химический состав алюминия марки АВ97: медь не более 0,1%; цинк не более 0,1%; кремний не более 1,0%; свинца не более 0,1%; олово не более 0,1%.

Химический состав алюминия марки АВ87: медь не более 3,8%; цинк не более 3,3%; кремний не более 5,0%; свинца не более 0,3%; олово не более 0,2%.

Для построения градуировочных графиков использовали государственные стандартные образцы (комплекты 22, 25, 36).

Реперные линии: Al 175,950; Al 176229; Al 232,156; Al 256,798; Al 305,007; Al 305,714.

Таблица 7. Режим работы генератора при анализе алюминия АВ87, АВ97

Режим		Генерация тока	Длительность, мкс	Частота, Гц	Ток1, А	Ток2, А	Время, с
1	Пауза						5,0
2	Искра	однополярная	50	301	100	50	7,0
3	Искра	однополярная	50	301	100	50	5,0

Таблица 8. Параметры градуировочных графиков при анализе алюминия АВ87, АВ97

Аналитическая линия, нм	Линия внутреннего стандарта, нм	Диапазон градуировочного графика, %	СКО градуировочного графика	Вид градуировочного графика, (1 или 2 порядка)
Si I 251,431	Al I 256,798	0,07 – 10,7	0,02	2
Cu II 197,931	Al II 176,137	0,012 – 6,76	0,04	2
Fe II 239,924	Al II 176,137	0,081 – 2,99	0,04	2
Mg II 292,863	Al I 256,798	0,016 – 6,18	0,05	2
Mn II 293,305	Al I 256,798	0,007 – 0,79	0,008	2
Pb I 283,305	Al I 232,156	0,0011 – 0,46	0,05	2
Sn I 317,503	Al I 232,156	0,006 – 0,27	0,0006	2
Zn II 209,993	Al I 256,798	0,007 – 8,87	0,05	2
Ni I 180,670	Al I 256,798	0,0018 – 0,81	0,06	2

Заключение

Как показывает опыт эксплуатации, модернизированный спектрометр ДФС-51 с использованием МАЭС и генератора «Шаровая молния ШМ-250» удовлетворяет требованиям нормативной документации на спектральные методы анализа сплавов на различной основе.

Созданы аналитические программы для анализа углеродистой стали, чугуна литейного и передельного, высоколегированных сталей, меди марки М1, алюминиевых сплавов.

При последовательном анализе проб материалов с разной основой проявляется эффект «памяти». При переходе от анализа материалов на одной основе к другой основе, в

первых 10–15 измерениях наблюдается завышение результатов определения содержания элемента предыдущей основы. Мы решаем эту проблему заменой электрода.

При использовании спектрометра для выполнения экспрессных анализов это создает определенные трудности. Одним из путей решения проблемы может быть использование очищающего разряда [2], для реализации которого необходимо внести изменения в работу генератора ШМ-250 и программного обеспечения.

Требуется доработка некоторых алгоритмов программного обеспечения «Атом». Оно существенно отличается по своей структуре от принятого производителями атомно-эмиссионных спектрометров с фотоэлектрической регистрацией спектра. Рекомендуем усовершенствовать режимы работы по постоянным градуировочным графикам и коррекцию межэлементных влияний.

Литература

1. Самопляс В.Н., Гаврилюков Н.Н., Мандрыгин В.В. Применение многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) на вакуумном квантометре ДФС-51 для анализа стали, чугуна и меди. Аналитика и контроль. 2005, Т.9, №2, с.157-165.
2. Гаврилюков Н.Н., Самопляс В.Н., Мандрыгин В.В. Особенности применения генератора «Шаровая молния 250» и МАЭС на квантометре ДФС-51. Заводская лаборатория (Диагностика материалов). 2007, Т.73, Специальный выпуск, с.69-72.
3. ГОСТ 9717.1-82 Медь. Метод спектрального анализа по металлическим стандартным образцам с фотоэлектрической регистрацией спектра. С изменениями. М.: ИПК Издательство стандартов. 1997. 8 с.
4. НДП 02.07.63-2005. Методика КХА. Определение массовой доли серы в меди по металлическим образцам спектральным фотоэлектрическим методом. Новокузнецк, 2005.
5. ГОСТ 859-2001. Медь. Марки. С изменениями. М.: Изд-во стандартов, 2001, 7 с.

СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРЫ «ШАРОВАЯ МОЛНИЯ»

В.М. Ращенко, В.Г. Гаранин

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

В прямом АЭС анализе основным способом генерации атомно-эмиссионных спектров является возбуждаемый между исследуемой пробой и нейтральным противоэлектродом электрический разряд, который обеспечивает испарение, атомизацию и возбуждение спектров. Широкая номенклатура материалов, встречающихся в практике спектрального анализа, требует применения различных режимов возбуждения спектра для реализации методик анализа. От полярности, интенсивности и формы электрического разряда зависит оптический спектр, в котором проявляются аналитические линии определяемых элементов. Перед исследователем всегда стоит задача выбора компромиссного режима возбуждения спектра для одновременного определения в пробе основных компонентов и легирующих добавок. В этом случае могут применяться сложные формы электрического разряда с изменением полярности, амплитуды, формы и частоты импульсов в процессе предварительного обыскривания и экспозиции в одну или несколько ступеней.

Динамика поступления вещества пробы в канал разряда зависит от плотности тока, которая в свою очередь зависит от амплитуды, длительности и формы импульса тока. Ток в канале разряда может достигать нескольких сотен ампер и определяется в основном возможностями источника возбуждения спектра. Можно регулировать скорость поступления вещества пробы в аналитический промежуток путем задания импульса тока в начальный момент времени после поджига разряда. Далее аналитический разряд может поддерживаться другим заданным током.

Управляя длительностью и амплитудой тока разряда, можно создавать различную плотность тока в плазме, что соответствует различным режимам возбуждения спектра. Поэтому создание источника возбуждения спектра, в котором допускается управление параметрами тока разряда (амплитуда, длительность, форма импульса, частота) в ходе экспозиции, представляется актуальным и предоставляет инженеру-аналитику дополнительные возможности для разработки и реализации методик анализа.

Универсальный спектроаналитический генератор «Шаровая молния 250» позволяет управлять параметрами разряда в очень широком диапазоне значений и создает условия возбуждения спектров, соответствующие по плотности тока в импульсе как высоковольтному, так и низковольтному искровому разряду. Генератор позволяет

изменять режим генерации импульсов (полярность, амплитуда тока, частота) в ходе одной экспозиции. Ток дугового разряда может быть постоянным, переменным, прерывистым. Управление осуществляется от компьютера и не требует участия оператора при смене режимов генерации во время работы с разными методиками анализа.

Для реализации методик с дуговым возбуждением с 2010 года выпускается усовершенствованный вариант генератора возбуждения дугового спектра «Шаровая молния-40». Аналогичные изменения внесены в схему генератора тока установки для анализа порошковых проб «Поток».

Особенности новой схемы:

- в схеме основного питания применен активный корректор коэффициента мощности, который обеспечивает более «мягкую» нагрузку на питающую сеть 220 В, а также расширяет диапазон рабочего напряжения сети до 180-240 В, что позволяет работать в условиях нестабильного энергоснабжения;
- новые схемотехнические решения позволили повысить надежность, сократить габариты и вес генератора;
- с помощью встроенного микропроцессора реализован алгоритм оценки напряжения на аналитическом промежутке, что позволяет контролировать напряжение и мощность дуги, а также фиксировать их изменения и сохранять в каждом спектре в программе «Атом».

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРА «ШАРОВАЯ МОЛНИЯ» ПРИ АНАЛИЗЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ И ЛИГАТУР

С.В. Климов, А.Р. Хабибуллина

ОАО «Ашинский металлургический завод», г.Аша, Челябинской обл., las@amet.ru

В лаборатории аморфных сплавов ОАО «Ашинский металлургический завод» была проведена модернизация квантометра ДФС-41, включавшая в себя замену системы регистрации спектра на анализатор МАЭС производства «ВМК-Оптоэлектроника» и установку в качестве источника возбуждения спектра генератора низковольтной искры ИВС-500-4 производства ЗАО «Спектральная лаборатория».

За время эксплуатации модернизированный квантометр показал хорошие аналитические результаты, погрешность анализа не превышала требований нормативной документации. Но в последнее время появились более сложные аморфные прецизионные сплавы с высоким содержанием бора и легирующих элементов, возникли задачи по входному контролю чистых шихтовых материалов на примеси. Для решения данных задач необходим универсальный генератор с возможностью гибкого изменения режимов, как в процессе анализа, так и при анализе отдельных сплавов.

Нами был выбран генератор «Шаровая молния» (ШМ-250) производства «ВМК-Оптоэлектроника». Сравнение технических характеристик генераторов ИВС-500-4 и ШМ-250 приведено в таблице 1.

Таблица 1. Технические характеристики генераторов ИВС-500-4 и ШМ-250

Характеристика	ИВС-500-4	ШМ-250
Аналитические режимы	Униполярная низковольтная искра с частотой 100, 200, 300, 400 Гц	Дуга: переменного/постоянного тока, прерывистая дуга. Дуга со ступенчатым током заданной полярности. Искра: Переменной или заданной полярности с частотой от 1 до 1000Гц
Максимальная выходная мощность	600 Вт	2000Вт
Управление режимами тока во время экспозиции	Нет	От компьютера - до 8 режимов во время одной экспозиции
Стабилизация тока разряда	Нет	Есть

Вид пятен прожига, полученных с генератором ИВС-500-4 и ШМ-250, представлен на рис.1. Режим генератора ИВС-500-4 – искра, максимальный (частота 400 имп/с), аналитический промежуток – 5 мм. Режим генератора ШМ-250 – искра, два режима: обжиг – частота 250 имп/с, ток 200А; экспозиция - частота 200 имп/с, ток 130А, аналитический промежуток – 5 мм. На рис.1 видно, что пятна, полученные с генератором ШМ-250, имеют лучшую проработку.

На рис. 2 представлены градуировочные графики по бору. К сожалению, провести сравнение по одинаковым линиям не удалось ввиду различных условий возбуждения. Были выбраны оптимальные линии для генератора ИВС-500-4 и ШМ-250. Из графиков видно, что дисперсии сходимости, адекватности и СКО градуировки значительно ниже при анализе с генератором ШМ-250. Такая же тенденция наблюдается и при анализе других элементов в сплавах.



Рис.1 Вид пятен прожига: слева – полученные с помощью генератора ИВС-500-4, справа – с генератором «Шаровая молния» ШМ-250

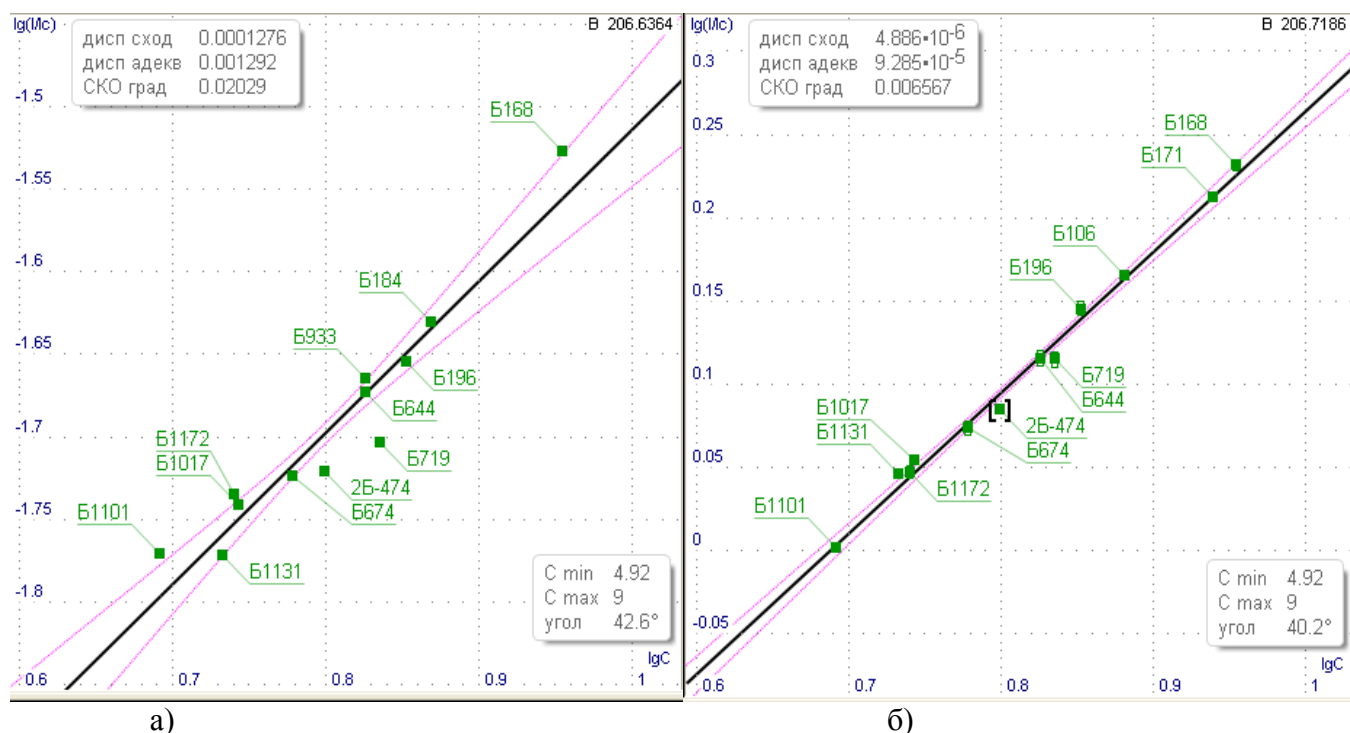


Рис.2 Градуировочные графики: а) генератор ИВС-500-4; б) генератор «Шаровая молния» ШМ-250

Были подобраны оптимальные режимы для этого генератора ШМ-250 по всем сплавам. Продолжается работа по снижению погрешности анализа примесных элементов в чистых шихтовых материалах. Следует также отметить высокую надежность генератора ШМ-250. Не было ни одного отказа за восемь месяцев испытаний в сложных условиях (броски напряжения, разрушение проб).

ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОКАНАЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА СПЕКТРОВ МАЭС И ПРОГРАММЫ ОБРАБОТКИ ИЗМЕРЕНИЙ «АТОМ» ДЛЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ АНАЛИЗА ЛИТИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.Г. Матвеева, С.И. Гапеева

*ОАО Новосибирский завод химконцентратов, ул. Богдана Хмельницкого, д.94,
г. Новосибирск, 630110, analitika@ncsr.ru*

Новосибирский завод химконцентратов — крупное современное предприятие атомной промышленности. Крупномасштабным производственным направлением деятельности завода является производство лития и его соединений.

Лаборатория инструментальных методов анализа ЦЗЛ имеет большой спектр атомно-абсорбционных, атомно-эмиссионных спектрометров и масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой различных фирм для определения примесей.

Совместно с «ВМК-Оптоэлектроника» была проведена модернизация атомно-эмиссионных спектрометров МФС-6, МФС-8,ДФС-8,ДФС-13, С-115. Эти приборы были оборудованы многоканальными анализаторами спектров МАЭС, что позволило перейти от фотопластинок и фотоумножителей к обработке спектров на персональных компьютерах, повысить производительность, точность и чувствительность спектрального анализа. Укомплектовав их компьютерной программой «Атом», разработанной специалистами ВМК, лаборатория вышла на современный уровень решения аналитических задач.

Целью данной работы являлась разработка методики измерения содержания лития, калия и натрия в технологических литиевых растворах для контроля техпроцессов производства разнообразных литиевых солей.

Работа выполнялась на спектрометре «Колибри-2» с многоканальным анализатором спектров МАЭС и программой «Атом». Измерение массовой концентрации лития, калия и натрия пламенно-фотометрическим методом основано на измерении абсолютной интенсивности излучения атомов на соответствующих эмиссионных линиях элементов при возбуждении их в пламени ацетилен-воздух прибора С-115. Определение лития, калия и натрия в пробе проводят по градуировочным характеристикам, полученным для растворов с известными концентрациями элементов.

При разработке методики были исследованы влияние литиевой основы пробы на результаты определения калия и натрия и влияние калия и натрия друг на друга.

Известно, что литиевая матрица значительно искажает интенсивность излучения калия и натрия. В ходе экспериментальных работ нами установлено, что при содержании

лития в пробах менее 5 г/л влияние на результаты анализа калия и натрия он не оказывает. Поэтому при определении калия и натрия введена процедура предварительного разбавления проб до содержания лития менее 5 г/л, что позволило заменить литиевые образцы сравнения на водные и привело к значительной экономии реактивов.

Из теории известно, что определению калия мешает натрий при отношении натрий/калий > 5 и наоборот, определению натрия мешает калий, если отношение калий/натрий > 5 . Обычно для устранения мешающих влияний в анализируемую пробу и градуировочные растворы вводят спектроскопический буферный раствор. Для выяснения необходимости добавления в наш анализ буферного раствора (в качестве которого использовался раствор хлорида цезия) был набран массив данных, по которому удалось установить незначительное влияние натрия и калия друг на друга в технологических литиевых растворах, незначимое в сравнении с погрешностью метода. Поэтому в методике отказались от введения процедуры добавления буферного раствора.

Удалось значительно расширить диапазоны определения путем объединения результатов измерения нескольких линий одного элемента: массовая концентрации лития — от 0,01 до 40000 мг/дм³, калия — от 0,25 до 6000 мг/дм³, натрия — от 0,25 до 2000 мг/дм³.

Возможность быстрого получения результатов и одновременного определения всех элементов по нескольким аналитическим линиям привело к экономии времени.

Важными достоинствами МАЭС и программы «Атом» являются:

- визуализация и измерение интенсивности спектральных линий, построение градуировочных графиков, расчет концентрации элементов в пробах, метрологическая оценка и статистическая обработка результатов измерений;

- применение статистических параметров, используемых в программе «Атом», для контроля качества и правильности построения градуировочного графика и при определении состава проб (невыполнение статистических критериев показывается выделением цветом); возможность удалить или выключить несоответствующие статистическим критериям значения.

- возможность легкого преобразования данных таблицы анализа в электронные таблицы Microsoft Excel, где с данными могут быть совершены практически все математические и статистические действия, вывод результатов анализа на печать.

В результате работы были выбраны оптимальные условия анализа, разработанная методика прошла аттестацию в метрологической службе ОАО «НЗХК».

ВОССТАНОВЛЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ДЕТЕКТОРА

П.В. Ващенко, В.А. Лабусов, А.С. Пак

*Институт автоматики и электрометрии СО РАН
ООО «ВМК-Оптоэлектроника»*

В настоящее время в области оптического спектрального анализа в качестве систем регистрации спектров широкое распространение получили многоэлементные твердотельные детекторы излучения. Такие детекторы, в частности линейки фотодиодов, позволяют регистрировать атомно-эмиссионные спектры в реальном времени во всём рабочем диапазоне длин волн. При этом согласно теореме Котельникова теряется информация о пространственных частотах зарегистрированного спектра со значениями выше, чем $1/(2d)$, где d – шаг структуры линейки. В случае, если шаг структуры линейки фотодиодов сравним с расстоянием между аналитической линией и мешающей, то это приводит к большим погрешностям результатов измерения интенсивности аналитической линии. Кроме того, фотодиоды линейки имеют апертурную характеристику (зависимость фотоотклика фотодиода от положения точечного светового пятна на его поверхности), что дополнительно искажает форму спектральных линий.

В данной работе предлагается решение задачи восстановления распределения интенсивности излучения на поверхности линейки фотодиодов в случае стационарного во времени спектра. Используемый метод аналогичен одному из алгебраических методов, применяемых в реконструктивной томографии.

Были определены апертурные характеристики линейки фотодиодов БЛПП-369 (спектральная чувствительность в области 160-1100 нм, количество фотодиодов – 2580, высота фотодиода – 1мм, с шагом структуры $d = 12.5$ мкм), используемой в анализаторах МАЭС. В качестве источника света была использована вторая гармоника неодимового лазера с длиной волны $\lambda = 0,532$ мкм, диаметром пятна $\ell = 0,7$ мкм. Линейка фотодиодов помещалась на подвижный столик. Проводилось

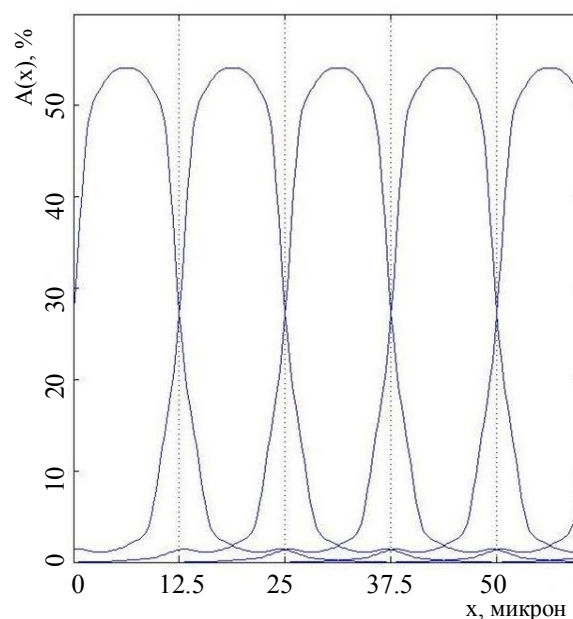


Рис.1 Вид апертурной характеристики фотодиодов линейки БЛПП-369 на длине волны $\lambda = 0,532$ мкм и размере светового пятна $\sim 0,7$ мкм

измерение фотоотклика при изменении продольного положения линейки относительно светового пятна с шагом 1 мкм. На рис.1 показана зависимость фотооткликов нескольких рядом стоящих фотодиодов от положения пятна. Из графика видно, что ширина апертурной характеристики превышает линейные размеры фотодиода. При этом при попадании светового пятна между фотодиодами потери информации не происходит, а сигнал делится примерно поровну. Таким образом, апертурные характеристики линейки фотодиодов ухудшают разрешение зарегистрированного спектра, уширяя спектральные линии.

Метод восстановления распределения интенсивности излучения на поверхности линейки основан на решении переопределенной системы линейных уравнений вида: $A \cdot f = b$, где b – вектор значений зарегистрированных спектров длиной $n \times m$ (где n – количество фотодиодов в линейке, m – количество зарегистрированных спектров); f – вектор распределения интенсивности излучения на поверхности линейки фотодиодов длиной $n \times r$ (r – разрешение восстановленного распределения интенсивности); A – матрица апертурных характеристик фотодиодов линейки размером $(n \cdot m) \times (n \cdot r)$. Каждая строка матрицы A – набор дискретных отсчетов значений апертурной характеристики с шагом $1/r$, определенной на всей линейке фотодиодов. Для получения вектора b необходимо зарегистрировать набор спектров, отличающихся положением относительно фотодиодов на шаг Δ , где $\Delta \ll d$.

На рис.2 представлен результат восстановления фрагмента спектра эталонной лампы с полым катодом ЛСП6-Э в области 334 нм. Полученное распределение интенсивности имеет более высокое разрешение, чем зарегистрированные спектры. Это увеличивает разрешающую способность системы регистрации спектров и позволяет использовать известные методы разделения линий для снижения погрешности измерения интенсивности аналитических линий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 2009-81.

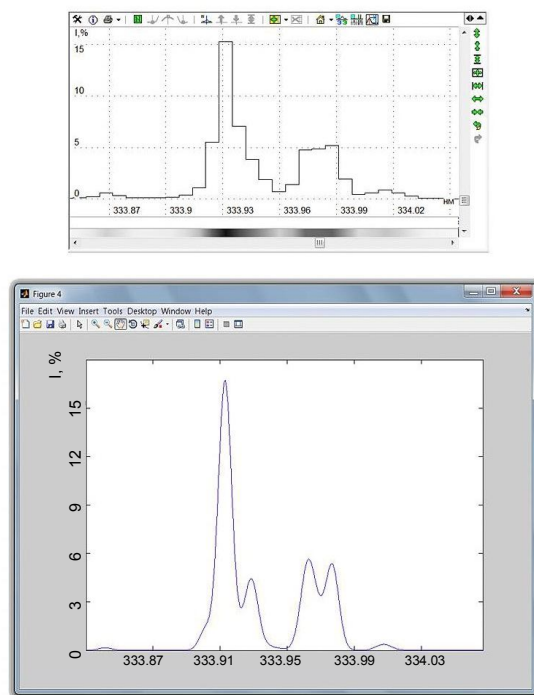


Рис.2 Фрагмент спектра: сверху – зарегистрированный спектр, снизу – восстановленный спектр

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ГСО СОСТАВА СЕРЕБРА И ЗОЛОТА НА ОАО «ЕЗ ОЦМ»

Д.А. Сергиенко, Н.Д. Сергиенко, Н.А. Березиков, И.Н. Саханская

*ОАО "Екатеринбургский завод обработки цветных металлов"
624096 Свердловская область, г. Верхняя Пышма, пр. Ленина, 131, ОАО «ЕЗ ОЦМ»*

Техническое задание нового комплекта ГСО состава серебра, получившего название СН2, было разработано в соответствии с российскими ГОСТами, стандартом ASTM для серебра и заявками предприятий, выпускающих аффинированное серебро. В соответствии с вышеперечисленными документами комплект должен:

1. Обеспечивать анализ всех марок серебра согласно ГОСТ 28595, 25474 и 6836, а также стандарта ASTM для аффинированного серебра.
2. Иметь в соответствии с требованиями LBMA (Лондонская ассоциация участников рынка драгоценных металлов (The London Bullion Market Association)) большее количество аттестованных элементов и обеспечивать возможность анализа серебра с высоким содержанием примесей.
3. Обладать более высокими метрологическими характеристиками в сравнении с предыдущим комплектом.

Комплект состоит из 12 образцов:

- 7 основных образцов – для анализа серебра, удовлетворяющего российским ГОСТам на серебро и требованиям ASTM для серебра;
- 3 дополнительных образца – для анализа “грязных” проб серебра, согласно заявкам предприятий;
- 2 контрольных образца – изготовленных по требованиям LBMA.

Комплект выплавлен с использованием индукционно-вакуумной печи PVA TePla VSG010 по усовершенствованной технологии введения примесей, что обеспечило уменьшение погрешности, обусловленной неоднородностью. Оценку характеристик неоднородности проводили в соответствии с п. 6. ГОСТ 8.531 методом эмиссионного спектрального анализа для монолитного материала. Рассчитанные характеристики для всех аттестованных элементов составили 0.5-3.5 % относительных, что существенно ниже показателей предыдущего комплекта. Комплект СН2 изготовлен в виде дисков диаметром 40 мм и стружки.

Предварительные результаты анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1. Предварительные результаты анализа ГСО CH2, %

Основные образцы								
№ п/п	Эл-т	CH2-1	CH2-2	CH2-3	CH2-4	CH2-5	CH2-6	CH2-7
1	Au	0.0002	0.00015	0.0040	0.0006	0.0100	0.0110	0.0015
2	Bi	0.0001	0.0001	0.0009	0.0003	0.0050	0.0025	0.0001
3	Cu	0.00015	0.0005	0.0022	0.0050	0.0100	0.0300	0.1000
4	Fe	0.0001	0.00015	0.0005	0.0200	0.0400	0.0001	0.0040
5	Mn	0.0001	0.0002	0.0004	0.0007	0.0020	0.0170	0.0100
6	Pb	0.00002	0.0001	0.0010	-	0.0100	0.0040	0.0003
7	Pd	0.0014	0.0001	0.0006	0.0007	0.0100	0.0030	0.0300
8	Sb	0.0004	0.0001	0.0007	0.0012	0.0100	0.0070	0.0025
9	Se	0.00015	0.0001	0.0007	0.0004	0.0020	0.0050	0.0002
10	Te	0.0005	0.0002	0.0008	0.0005	0.0100	0.0035	0.0025
11	Zn	0.00005	0.0001	0.0009	0.0005	0.005	0.0100	0.0006
12	Al	0.0002	0.0002	0.0004	0.0007	-	0.0200	0.0050
13	As	0.00007	0.00004	0.0009	0.0003	0.0100	0.0030	0.0005
14	Cr	0.0001	0.00015	0.0003	0.0070	0.0006	0.0025	0.0003
15	Mg	0.00003	0.00004	0.0080	0.0001	0.0200	0.0012	0.0015
16	Ni	0.00008	0.00015	0.0007	0.00035	0.0050	0.0016	0.0090
17	Pt	0.0001	0.0002	0.0006	0.0007	0.0050	0.0018	
18	Rh	0.0001	0.0004	0.0005	0.0007		0.0002	0.0015
19	Si	0.0002	0.0002	0.0007	0.0004	0.006	0.0020	0.0002
20	Sn	0.0002	0.0001	0.0010	0.0003	0.008	0.0030	0.0003
21	<i>Cd</i>	0.00002	0.00002	0.0008	0.0004	0.005	0.0020	
22	<i>S</i>			0.0001	0.0005		0.0010	0.0002
Дополнительные и контрольные образцы								
№ п/п	Эл-т	CH2-8	CH2-9	CH2-0	CH2-A	CH2-B		
1	Au	0.0300	0.0700	0.0005	0.0010	0.0075		
2	Bi	0.0600	0.1300	0.0200	0.0010	0.0110		
3	Cu	1.1000	0.2200	0.0200	0.0050	0.0800		
4	Fe	0.0080	0.0003	0.0050	0.0005	0.0050		
5	Mn	0.0015	0.0002	0.0005	0.0010	0.0200		
6	Pb	0.0020	0.0500	0.2000	0.0020	0.0120		
7	Pd	0.0250	0.1000	0.0040	0.0012	0.0120		
8	Sb	0.2000	0.0400	0.0004	0.0015	0.0120		
9	Se	0.0200	0.0500	0.1000	0.0010	0.0120		
10	Te	0.0250	0.1000	0.0005	0.0012	0.0130		
11	Zn	0.0400	0.0003	0.0007	0.0015	0.0050		
12	Al	0.0300	0.00005	0.0001	0.0014	0.0070		
13	As	0.0600	0.1000	0.0200	0.0010	0.0100		
14	Cr	0.0150	0.0007	0.0002	0.0005	0.0040		
15	Mg	0.0250	0.0130	0.0003	0.0020	0.0060		
16	Ni	0.0050	0.015	0.0002	0.0010	0.0300		
17	Pt	0.0065	0.0360	0.0200	0.0015	0.0100		
18	Rh	0.0001	0.0070	0.0030	0.0003	0.0001		
19	Si	0.0250	0.0500	0.0005	0.0011	0.0070		
20	Sn	0.1500	0.0300	0.0003	0.0010	0.0100		
21	Cd	0.0004	0.0007	0.0002	0.0009	0.0050		
22	S			0.0008				
23	P	0.0001	0.0005	0.0020				
24	Na	0,0030		0,0005				
25	In	0,0001	0,0005	0,0020				
26	Ga	0,0001	0,0005	0,0020				

Предварительная аттестация комплекта CH2 была проведена атомно-эмиссионным методом анализа с искровым возбуждением спектра на спектрометре Spectrolab-S и с дуговым возбуждением спектра на спектрографе ДФС-8 с регистрацией спектра с помощью МАЭС.

Оценивая применение спектрографической установки ДФС-8 с МАЭС для анализа серебра, мы можем отметить более низкие пределы обнаружения по сравнению со спектрометром Spectrolab-S для таких элементов, как алюминий, висмут, хром, железо, марганец, никель, свинец, палладий, сурьма и олово. Однако недостатками спектрографической установки являются невозможность определения серы и высокие пределы обнаружения при определении селена.

Примеры градуировочных графиков приведены на рис.1 и 2.

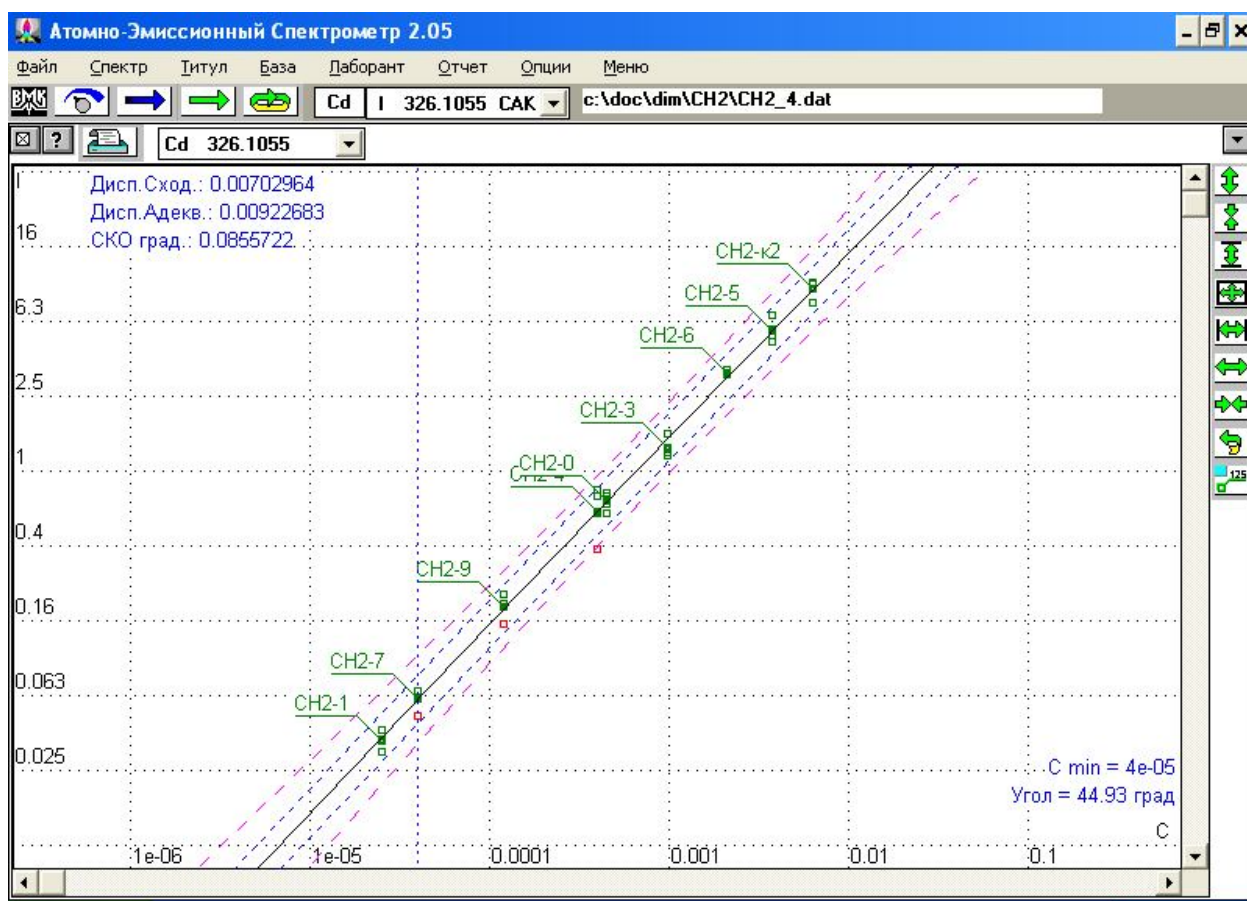


Рис 1. Градуировочный график для определения кадмия в комплекте CH2

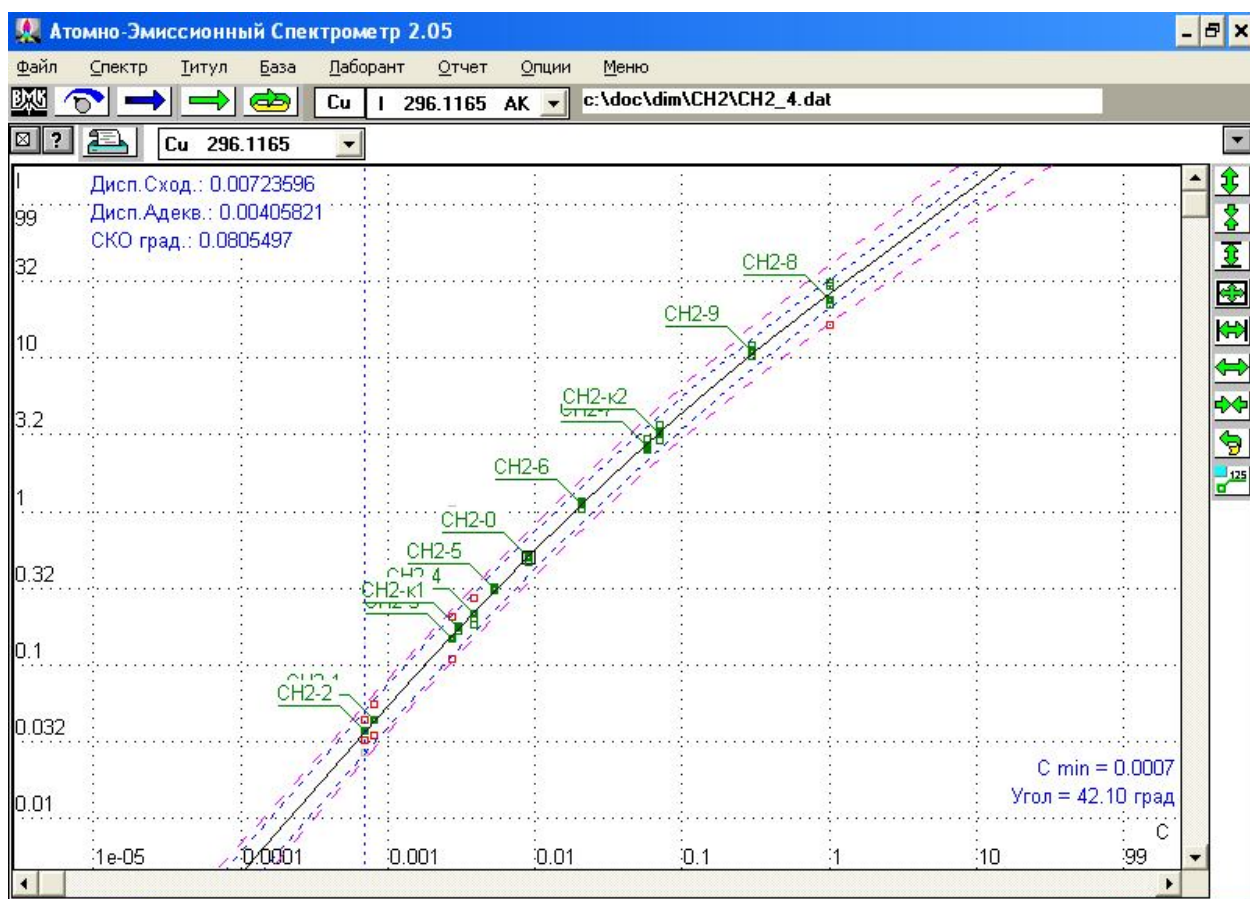


Рис 2. Градуировочный график для определения меди в комплекте СН2

В настоящее время комплект СН2 находится на межлабораторной аттестации.

Другим комплектом, выпускаемым лабораторией в настоящее время, является новый комплект ГСО состава золота (рабочее название Зл4).

Комплект Зл4 состоит из 3-х подкомплектов:

- Зл4а – предназначен для анализа примесей согласно ГОСТ 6835 (17 элементов). Состоит из 7-ми образцов + рекалибровочный, изготовленный по заказу ОАО «Уралэлектромедь»;
- Зл4в – предназначен для анализа примесей, не входящих в ГОСТ 6835 (14 элементов), анализ которых необходим по требованиям LBMA и для контроля технологии на предприятиях, выпускающих аффинированное золото. Состоит из 5 образцов;
- Зл4с – предназначен для анализа «грязного» золота, в него также входят рекалибровочные образцы, изготовленные по требованиям LBMA. Состоит из 5-ти образцов.

Всего комплект Зл4 будет состоять из 18 образцов.

В настоящее время закончено изготовление образцов подкомплектов Зл4а, Зл4с и заканчивается изготовление образцов Зл4в.

Предварительная аттестация комплекта Зл4 была проведена с использованием следующего оборудования:

- спектрографической установки ДФС-8 с МАЭС;
- спектрометра Spectrolab-S;
- масс-спектрометра Perkin Elmer.

Результаты анализа приведены в табл.2

Таблица 2. Предварительные результаты анализа ГСО состава золота Зл4а, введено/найдено, %

№ п/п	Элемент	Зл 4а-0	Зл 4а-1	Зл 4а-2	Зл 4а-3	Зл 4а-5	Зл 4а-6	Зл 4а-7
1	Bi	/ 0,00001	0,0001/ 0,0001	0,0003/ 0,0003	0,0010/ 0,0010	0,0050/ 0,0050	0,010/ 0,011	0,0003/ 0,0003
2	Fe	/ 0,0001	0,0001/ 0,0002	0,0003/ 0,0004	0,0010/ 0,0011	0,005/ 0,0042	0,010/ 0,011	0,0006/ 0,0006
3	Si	/ 0,00005	0,0001/ 0,0001	0,0003/ 0,0004	0,0010/ 0,0015	0,0050/ 0,006	0,01/ 0,015	0,0007/ 0,0007
4	Mg	-/ 0,0001	0,0001/ 0,0003	0,0003/ 0,0004	0,0010/ 0,0009	0,0050/ 0,0050	0,010/ 0,010	0,0003/ 0,00035
5	Mn	/ 0,00006	0,0001/ 0,0001	0,0003/ 0,0003	0,0010/ 0,0010	0,0050/ 0,0040	0,010/ 0,009	0,0002/ 0,0002
6	Cu	/ 0,00006	0,0001/ 0,0001	0,0003/ 0,0003	0,0010/ 0,0009	0,005/ 0,005	0,010/ 0,010	0,0004/ 0,0004
7	As	/ 0,00004	0,0001/ 0,0001	0,0003/ 0,0003	0,0010/ 0,0010	0,0050/ 0,0055	/ 0,0001	0,0003/ 0,0003
8	Ni	/ 0,00005	0,0001/ 0,00012	0,0003/ 0,0003	0,0010/ 0,0010	0,0050/ 0,0042	0,010/ 0,010	0,0002/ 0,0002
9	Sn	/ 0,00002	0,0001/ 0,0001	0,0003/ 0,0004	0,0010/ 0,0011	0,005/ 0,005	0,010/ 0,010	0,0003/ 0,0003
10	Pd	/ 0,00004	0,0001/ 0,0001	0,0003/ 0,0003	0,0010/ 0,0010	0,005/ 0,005	0,01/ 0,010	0,0004/ 0,00035
11	Pt	/ 0,0002	0,0001/ 0,0003	0,0003/ 0,0004	0,0010/ 0,0010	0,005/ 0,0052	0,010/ 0,011	0,0008/ 0,00085
12	Rh	/ 0,0001	0,0001/ 0,0002	0,0003/ 0,0003	0,0010/ 0,0010	0,005/ 0,0037	0,007/ 0,008	0,0002/ 0,00014
13	Pb	/ 0,00005	0,0001/ 0,0001	0,0003/ 0,0003	0,0010/ 0,0010	0,005/ 0,005	0,010/ 0,010	0,0003/ 0,00035
14	Ag	/ 0,0001	0,00017/ 0,00017	0,0003/ 0,0003	0,0010/ 0,0010	0,010/ 0,010	0,03/ 0,03	0,0007/ 0,0009
15	Sb	/ 0,00002	0,0001/ 0,00009	0,0003/ 0,0003	0,0010/ 0,0011	0,005/ 0,0051	0,010/ 0,011	0,0003/ 0,0003
16	Cr	/ 0,00004	0,0001/ 0,00011	0,0003/ 0,0003	0,0010/ 0,0010	0,0050/ 0,006	- /	0,0002/ 0,00022
17	Zn	/ 0,0001	0,0001/ 0,00012	0,0003/ 0,0003	0,0010/ 0,0010	0,005/ 0,0050	0,010/ 0,010	0,0002/ 0,00022

Данная таблица подтверждает правильность разработанной технологии – отклонение результатов анализа от заложенного в 95% случаев не превышает 10%.

Градуировочные графики анализа приведены на рис.3 и 4.

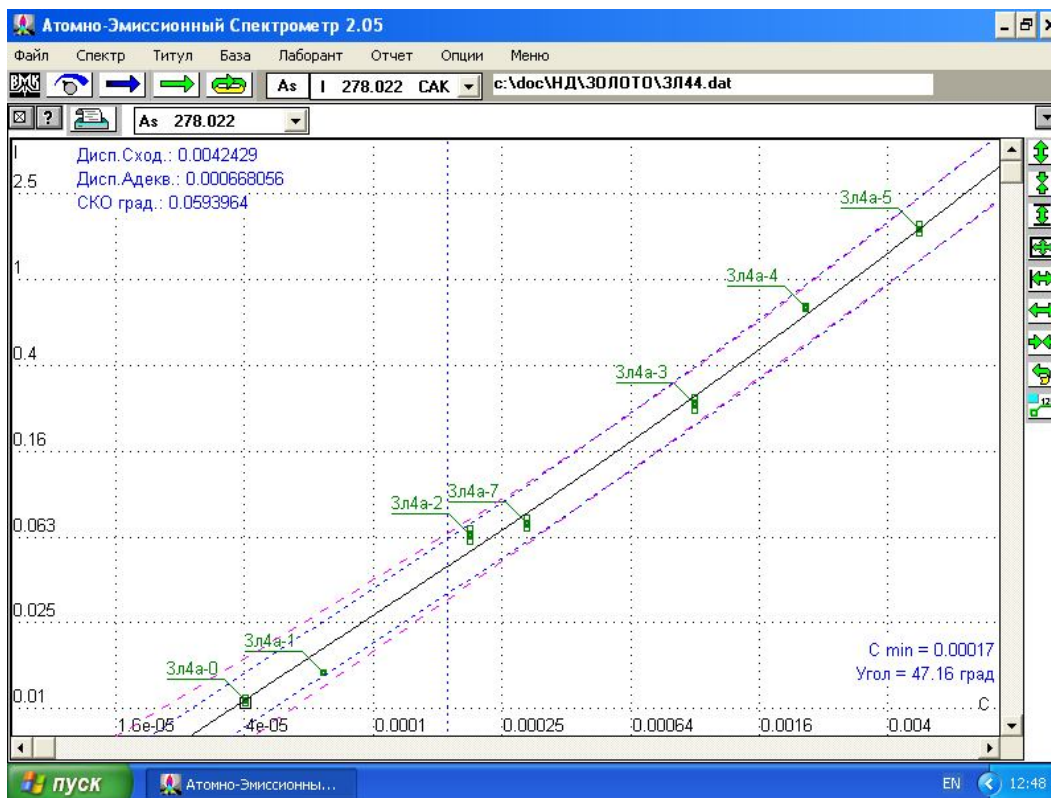


Рис 3. Градуировочный график для определения мышьяка в комплекте Зл4

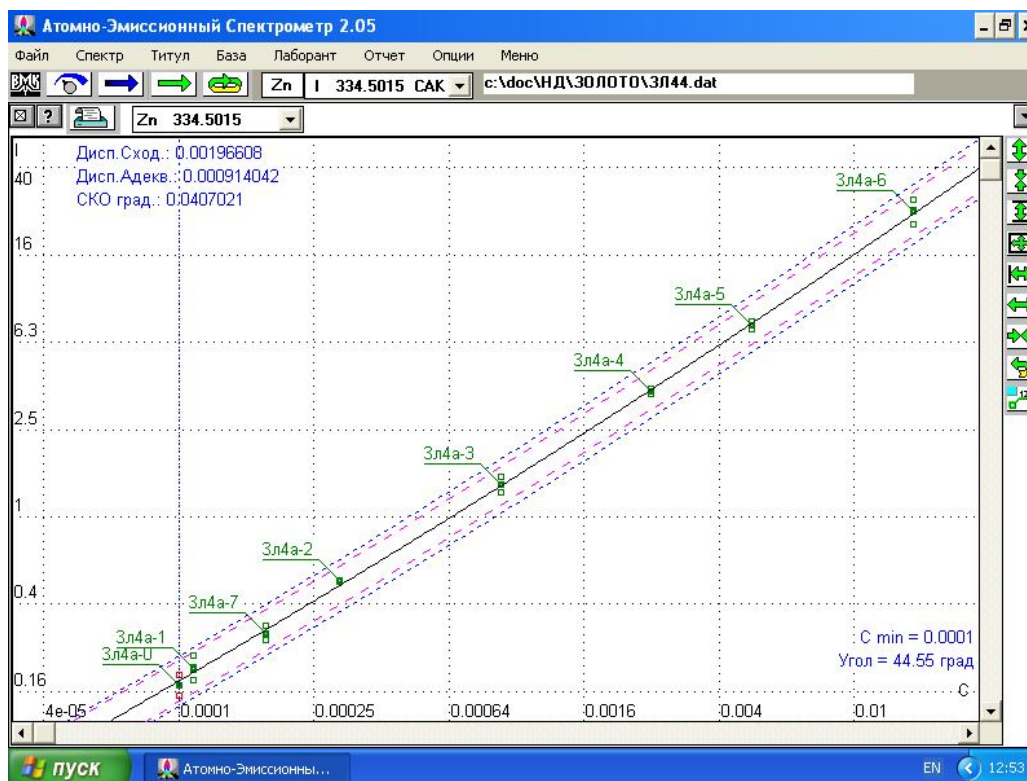


Рис 4. Градуировочный график для определения цинка в комплекте Зл4

ОПЫТ АНАЛИЗА АФФИНИРОВАННОГО И ЛИГАТУРНОГО ЗОЛОТА НА ОАО «НАЗ»

В.Г. Кириянко, Е.О. Радченко, А.В. Мальцев, А.Н. Путьмаков

Аналитическая лаборатория ОАО «Новосибирский аффинажный завод»

630008, г. Новосибирск, ул. Кирова, 103

Тел.: +7 383 266 1423, факс: +7 383 266 1071, e-mail: nazlab@yandex.ru

Аффинажному заводу исполнилось 70 лет, он был эвакуирован из Москвы летом 1941 года, а первую продукцию выдал в ноябре 1941 года. Продукция завода – аффинированные благородные металлы: золото, серебро, платина и палладий. Сырьём, главным образом, служат шлиховое (рудное, рассыпное) золото и лом драгоценных металлов. Заводская лаборатория, помимо приёмного контроля поступающего сырья и анализа полупродуктов на всех стадиях переработки драгоценных металлов, проводит анализ готовой продукции (марки приведены в таблице 1).

Таблица 1. Марки готовой продукции, нормативная документация и аппаратура

Золото ГОСТ 28058-89 (МФС-8 – МАЭС)		Серебро ГОСТ 28595-90 (PGS-2 - МАЭС)		Платина ГОСТ 12341-81 (BAIRD - МАЭС)		Палладий ГОСТ 12340-81 (BAIRD - МАЭС)	
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						

Изначально основным способом определения массовой доли основных компонентов (золота и серебра) в готовой продукции являлась пробирная плавка. В 1950 году был приобретен первый спектрограф, что явилось началом использования спектральных методов определения примесей в аффинированном золоте на заводе. Вначале спектральным методом определяли только три примеси, позднее их количество было доведено до 14. Модернизация спектральных приборов путем замены системы регистрации на полупроводниковые фотоприёмники, проведенная в последние годы прошлого столетия, позволила уверенно определять 22 примеси от 0.0001% масс в металлах высокой чистоты.

Первый анализатор МАЭС был установлен на квантометр МФС-8 в сентябре 1998 года (который работает по настоящее время). Затем, в декабре 1998 года, был модернизирован квантометр Spectrolab 8400 с индуктивно связанной плазмой. Модернизированные приборы помогли продукции завода в 1999 году получить статус «Good Delivery» – международный знак качества драгоценных металлов. В 1999 году был приобретён спектрограф PGS-2 с анализатором МАЭС, и куплены два генератора «Везувий» (один из которых, на анализе серебра, работает по настоящее время). В 2009-2010 годах на квантометры МФС-8 и BAIRD были установлены новые универсальные генераторы «Везувий» с полным компьютерным управлением, обладающие более широкими возможностями по выбору режимов работы и возможностью передачи информации о величине тока и напряжения в разрядном промежутке в программу «Атом».

При анализе атомно-эмиссионным методом используется явление фракционного испарения примесей из капли металла в так называемую «глобульную дугу», когда дуговой разряд горит между каплей расплавленного металла в кратере графитового электрода и противозлектродом. Благодаря возрастанию скорости диффузии компонентов в расплавленном образце, окислению металлов и всплыванию примесей («вышлаковыванию»), а также вследствие фракционной дистилляции летучих примесей, глобульная дуга позволяет значительно снизить пределы обнаружения ряда примесей, по сравнению с обычными методами прямого спектрального анализа. Образовавшиеся окислы легкоокисляемых элементов (Al, P, Be, B, Fe, Si, Ca, Mg, Mn и др.) поднимаются к поверхности и быстро испаряются при непосредственном контакте с дугой.

В настоящее время анализ золота аффинированного проводится на квантometре МФС-8, модернизированном путем установки МАЭС с 20640 фотоприёмными каналами и генератора «Везувий-2». В штатив УШТ-4 были установлены держатели электродов с автономным водяным охлаждением. Полная экспозиция – 24 секунды. Режим генератора – прерывистая дуга +12А импульс/пауза – 15мс/10мс (I_{ср.} – 7.2 А; F-40Гц). Масса навески при анализе золота составляет 200 мг с точностью ±10 мг (на практике ±2 мг). Перед проведением анализа навеску золота, отобранную в виде стружки, сплавляют в «королёк» в графитовом тигле в печи сопротивления (рис.1).

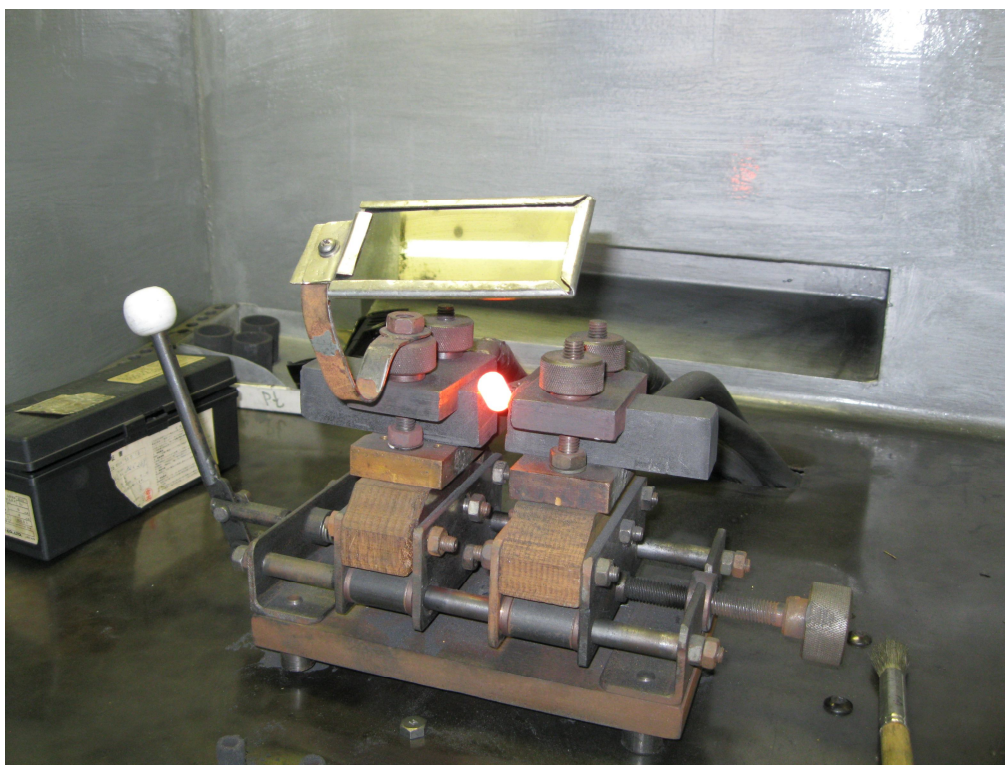


Рис.1. Внешний вид печи сопротивления для сплавления золота в «королёк»

Содержание основного компонента определяется по разности 100% и суммы примесей, определение которых проводится в дуге из глобулы, с фотоэлектрической (ранее – фотографической) регистрацией спектра. Построение градуировочных графиков по аффинированному золоту и контроль точности выполняется по ГСО (комплекты ГСО 7435-98 и ГСО 8723-2005), с учетом требований гостированных методик анализа [1-4]. Содержание контролируемых примесей определяется от 0,0001%. Список примесей, определяемых при анализе золота аффинированного, и используемые длины волн приведены в таблице 2.

Таблица 2. Определяемые элементы в золоте аффинированном, аналитические спектральные линии (нм)

Определяемый элемент	λ , нм по ГОСТ Р 53372-2009	λ , нм в АЛ ОАО «НАЗ»	Линия сравнения	Угол наклона градуир. графика	Предел обнаружения*, ppm
Серебро	328,07 338,29	243,78 338,29	Au 229,14 Au 212,95	44,62° 26,16°	0,76 0,001
Платина	265,94 531,88	265,94	Au 212,95	48,28°	3,9
Палладий	324,27 340,46 342,21	324,27 340,46 342,21	Au 207,35 Au 249,12 Au 254,42	46,08° 42,74° 46,31°	0,18 0,063 0,2
Медь	324,75 327,40	213,60 327,40	Au 299,03 Au 249,12	45,42° 44,20°	0,65 0,0077
Свинец	261,42 266,32 283,31 405,78	261,42 287,33	Au 212,95 Au 212,95	41,32° 46,46°	0,046 0,36
Железо	259,84 259,94 302,06 358,12	259,94 302,06	Au 212,95 Au 212,95	33,53° 37,04°	0,0014 0,0068
Цинк	213,85 328,23 330,26 334,50	328,23 334,50	Au 212,95 Au 212,95	48,59° 50,10°	0,31 0,12
Висмут	306,77	289,80 298,90	Au 212,95 Au 212,95	52,52° 52,84°	0,36 0,52
Олово	283,99 175,79 317,50 326,23	283,99	Au 212,95	46,10°	0,033
Марганец	279,48 257,61 280,11	279,48	Au 212,95	33,60°	0,0011
Кремний	288,16	251,43	Au 212,95	36,42°	0,015
Магний	277,98 279,55 280,27 285,21	277,98	Au 212,95	38,67°	0,085
Хром	276,66 301,49 425,43	276,66 286,51	Au 204,45 Au 204,45	46,21° 47,65°	0,062 0,12
Никель	305,43 341,48 361,94	305,08 341,48	Au 249,12 Au 249,12	46,87° 47,55°	0,25 0,14
Сурьма	259,81 217,58 287,79	259,81	Au 212,95	47,29°	0,083
Родий	339,68 332,31 343,49	343,49	Au 212,95	43,30°	0,057

* Пределы обнаружения вычислены программой «Атом» по критерию 3σ , где σ – шума системы регистрации. Реальные пределы обнаружения несколько выше, так как в реальных спектрах присутствуют значительные спектральные шумы.

В силу экспрессности и относительной простоты метода начата разработка методики анализа золота лигатурного (т.е., сплавов на основе золота) на содержание платины в диапазоне массовых долей 0,0030–1,90% и палладия в диапазоне 0,0030–0,91%.

Для выполнения анализа используется комплекс атомно-эмиссионного спектрального анализа, предназначенный для получения спектров в диапазоне 202–439 нм, состоящий из спектрометра (НА-12 BAIRD) с универсальным генератором «Везувий-3» и анализатора МАЭС. Режим измерения следующий: ширина входной щели спектрального прибора: 0,015 мм, полное время измерения: 15,5 с (обжиг 0,5 с, экспозиция – 15,0 с). Базовое время экспозиции, через которое снимается информация с фотодиодов – 125 мс.

Режим работы генератора разделён на две ступени: 1-я ступень длится 5 с при токе в +10 А, импульс – 20 мс/пауза – 10 мс (I_{ср.} – 6.7 А; F-33Гц); 2-я ступень длится 11 с при токе +8 А, импульс – 10 мс/пауза – 1 мс (I_{ср.} – 7.3 А; F-45Гц).

Градуировочные графики строят по комплекту стандартных образцов предприятия, СОП 82-91 – 89-91.

До настоящего времени этот анализ проводился методом «мокрой химии» с растворением навески в «царской водке», осаждением хлорида серебра, фильтрованием и последующем анализе фильтрата на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой. Применение метода атомно-эмиссионного анализа из глобальной дуги позволило уменьшить время проведения анализа в 3 раза, снизить трудозатраты и расход реактивов. Результаты обоих методов хорошо согласуются между собой. В данное время набирается статистика, необходимая для аттестации методики.

Литература

1. ГОСТ Р 52599-2006 «Драгоценные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа»
2. ГОСТ 28058-89 «Золото в слитках. Технические условия»
3. ГОСТ Р 53372-2009 «Золото. Методы анализа»
4. ГОСТ 27973.1-88 «Золото. Методы атомно-эмиссионного анализа»

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

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

1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

2 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

Оперативное определение состава металлов и сплавов в ходе их производства, а также входного и выходного контроля продукции является важным элементом системы контроля качества предприятия. Работа по анализу высоколегированных сталей была нами представлена в [1]. Анализы выполнялись на спектрометре «Гранд-Эксперт» [2] по ГОСТ 18895-97 на фотоэлектрический спектральный анализ с расширением для определения содержаний основных легирующих элементов никеля и хрома выше 10 %. Также было показано, что при условии однородности состава рабочих проб спектрометр «Гранд-Эксперт» может решить задачу одновременного определения примесных и легирующих элементов за несколько минут, из которых основное время уходит на подготовку поверхности исследуемых образцов.



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

МАЭС с 14 линейками фотодиодов, для второго диапазона используется отдельный полихроматор среднего разрешения (1,1 нм/мм) и анализатор МАЭС с 10-ю линейками фотодиодов. Внешний вид спектрометра показан на рис.1.

В настоящей работе мы представляем еще один, новый вариант спектрометра с расширенным спектральным диапазоном, который может быть использован для анализа сплавов на основе железа, а также меди, алюминия и других металлов, в том числе благородных. Основу спектрометра составляет вакуумированный полихроматор с рабочим диапазоном длин волн 170-360 нм и воздушный полихроматор с рабочим диапазоном 360-700 нм. Первый диапазон спектра высокого разрешения (0,4 нм/мм) регистрируется анализатором

Вакуумной системой и подачей аргона управляет микропроцессорный блок, который по командам компьютера и автономно управляет поддержанием вакуума, продувкой штатива во время ожидания и экспозиции, а также измерением давления в вакуумном корпусе и потока аргона через штатив.

Для дозированной подачи аргона применяется специальный регулятор массового расхода аргона, откалиброванный для работы в рабочих режимах искрового штатива от 0.2 до 3 л/мин. Линия подачи газа выполнена герметично, с минимальным количеством соединений.

Компьютерное управление позволяет задать поток аргона для каждого режима работы (продувки, обжига, экспозиции, ожидания измерения), а также варьировать время перехода из режима ожидания измерения в состояние «сон». Значения давления и потока аргона во время регистрации спектров сохраняются в каждом спектре. Их можно посмотреть в любое время в программе «Атом» (рис.2,3). Также фиксируются мгновенные значения тока разряда во время обжига и экспозиции.

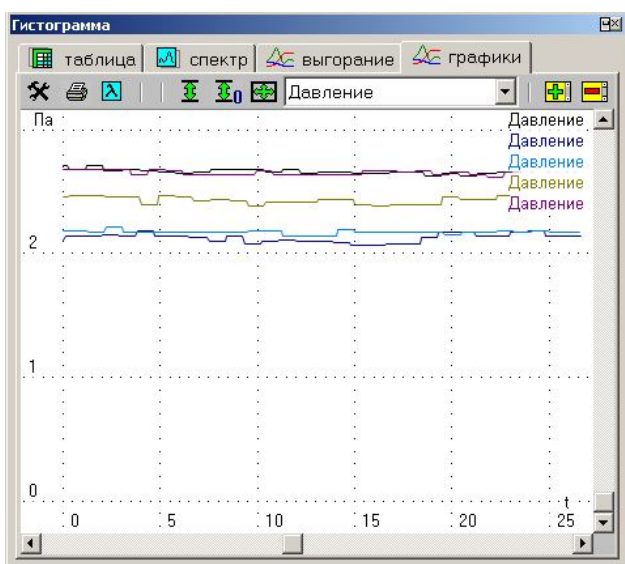


Рис.2. Запись показаний давления в вакуумном полихроматоре для нескольких спектров

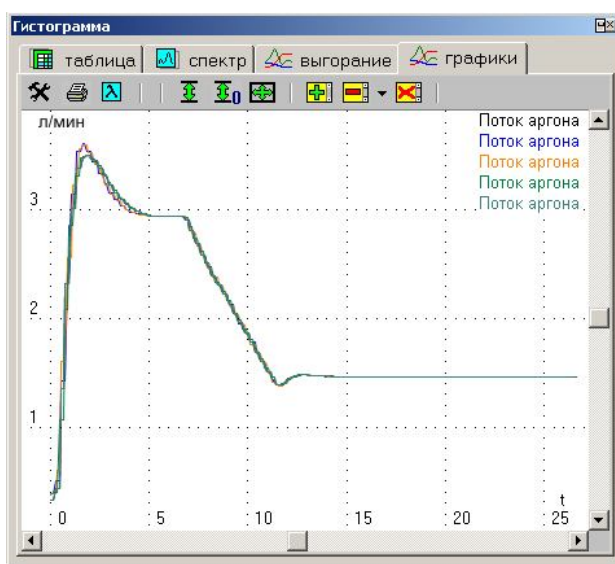


Рис.3. Запись показаний потока аргона во время обжига и регистрации для нескольких спектров

Возбуждение атомно-эмиссионных спектров металлических проб проводилось с помощью генератора «Шаровая Молния-250» в атмосфере высокочистого аргона в искровом штативе, установленном на входе вакуумного полихроматора. Ввод излучения в воздушный полихроматор выполнялся с помощью кварцевого световода.

В дополнение к ранее исследованному анализу состава легированных сталей мы провели выбор условий возбуждения и регистрации спектров для определения состава сплавов на основе меди – бронз с комплектами образцов сравнения 721-725 (БрК*), 1261-1264 (БрАЖ*) и 181-186 (БрБ*). Выбранный режим работы генератора предусматривал «щадящее» облучивание в течение 30 секунд при токе 100 А с частотой 50 Гц.

Увеличенное время обыскривания позволило нивелировать различия в составе трех комплектов и получить хорошие градуировочные зависимости для всех определяемых элементов. Регистрация спектров длилась 10 секунд. На рис.4 показан обзорный спектр образца сравнения 182 (бериллиевая бронза) на участке 170-700 нм. Аналитические линии используются по всему рабочему диапазону спектрометра.

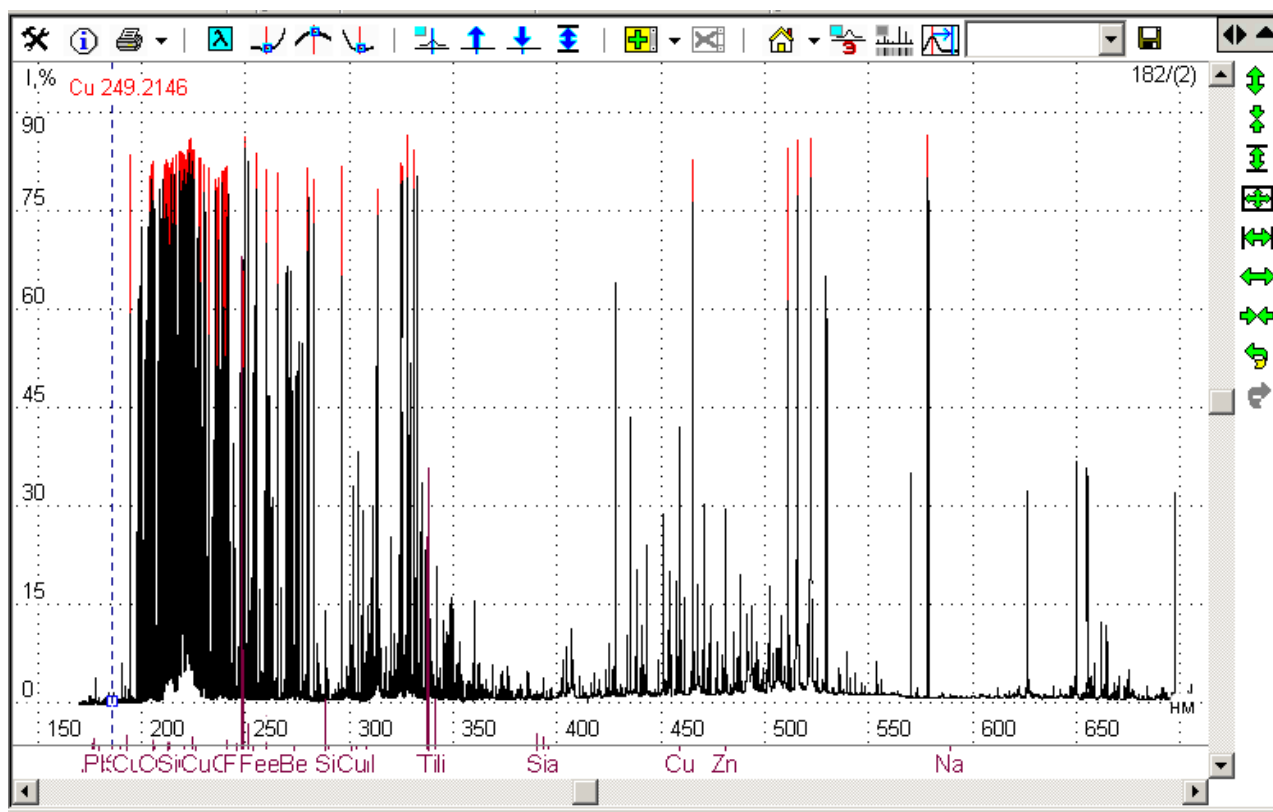


Рис.4. Обзорный спектр образца сравнения 182 (бериллиевая бронза)

Диапазоны концентраций в комплектах ГСО указаны в таблице 1. В качестве примера на рис.5-8 приведены градуировочные графики для алюминия, цинка, кремния и олова на весь рабочий диапазон. Большая разница в концентрациях легирующих элементов потребовала тщательного выбора линий сравнения и аналитических линий. В итоге получились градуировочные графики, которые охватывают определение состава широкого ассортимента безоловянных бронз.

Таблица 1.

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

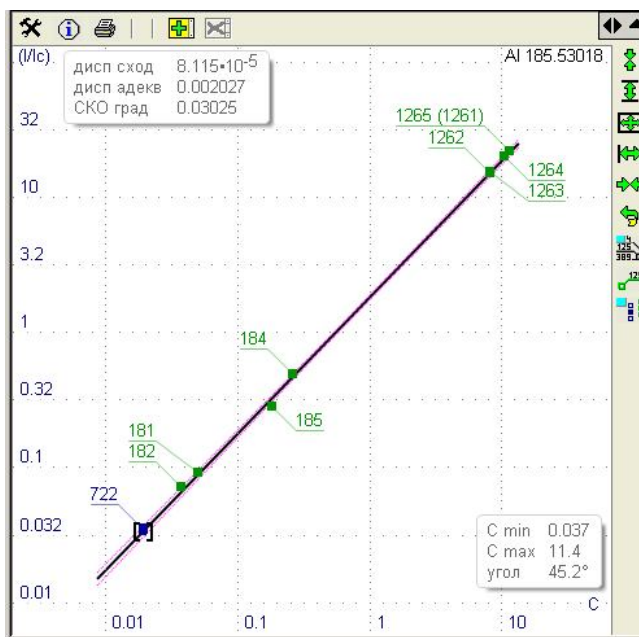


Рис.5. Градуировочный график для алюминия в бронзе, длина волны 185,5302 нм

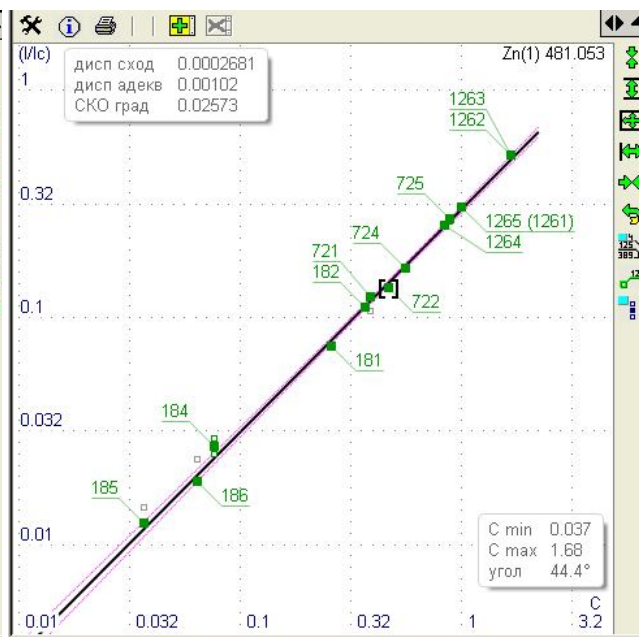


Рис.6. Градуировочный график для цинка в бронзе, длина волны 481,053 нм

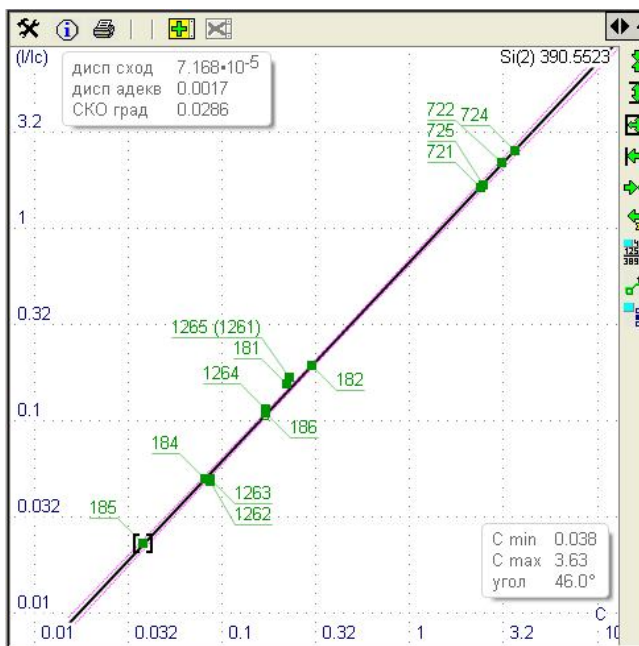


Рис.7. Градуировочный график для кремния в бронзе, длина волны 390,5523 нм

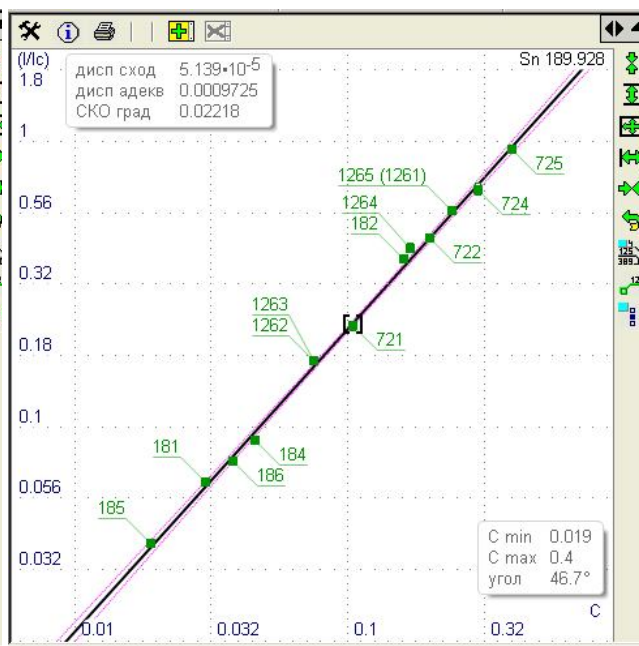


Рис.8. Градуировочный график для олова в бронзе, длина волны 189,928 нм

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2010-8.

Литература

1. Гаранин В.Г., Зарубин И.А. Определение состава высоколегированных сталей на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт» // Материалы X Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2009. С. 13-16.
2. Лабусов В.А., Зарубин И.А., Гаранин В.Г., Саушкин М.С. Многоканальные спектрометры «Гранд». Современное состояние. Вакуумный вариант спектрометра // Материалы X Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2009. С. 7-12.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ГЛОБУЛЬНОЙ ДУГИ ПРИ АНАЛИЗЕ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ НА ПРЕДПРИЯТИИ ОАО «ИЭМЗ «КУПОЛ»

А.В. Горбунова, Н.В. Ситникова, Е.В. Ощепкова

*ОАО «ИЭМЗ «Купол» г. Ижевск.
(3412)48-01-91, 012@kupol.ru*

В химико-аналитической лаборатории ОАО «ИЭМЗ «КУПОЛ» анализируется широкий перечень материалов, большую часть которого составляют чёрные и цветные металлы и их сплавы. Для проведения количественного химического анализа широко используется атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА). В период с 2002 по 2007 год специалистами предприятия ООО «ВМК-Оптоэлектроника» спектрометр ИСП-30 был усовершенствован многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) с программным обеспечением «Атом 3.0», а также была произведена замена генератора ИВС-28 новым источником возбуждения излучения «Везувий-2». Благодаря данной реанимации оборудования значительно повысилась экспрессность анализа, снизилась трудоёмкость и расширилась номенклатура выполняемых операций.

Большое значение получила возможность использование АЭСА при решении рекламационных вопросов, спорных ситуаций. Очень часто возникает необходимость определения марки готовой детали, материал которой нельзя подвергать анализу ни химическому, ни спектральному, и для определения его состава в наличии имеется только стружка.

Целью данной работы является создание методики количественного анализа нержавеющей стали с использованием метода глобульной дуги для определения состава нержавеющей стали. Необходимость разработки методики возникла при анализе стружки образца пружины, изготовленной из нержавеющей стали.

Методика основана на испарении и возбуждении атомов пробы из глобулы в дуговом разряде переменного тока с регистрацией спектра с помощью МАЭС и обработки полученных данных с помощью программы «Атом». В ходе работы были подобраны государственные стандартные образцы (ГСО) стружки из перечня стандартных образцов (СО), имевшихся в лаборатории для проведения анализов мокрой химией. Стружку СО массой 0,065 г взвешивали на весах с точностью до 0,002 г и помещали в кратер угольного электрода (диаметр кратера 3,5 мм, глубина кратера 2–3 мм). Были подобраны следующий режим для проведения анализа: дуга переменного тока, сила тока — 6 А, время обжига — 3 с, время экспозиции — 10 с, соотношение импульс/пауза — 2/5.

Следует отметить, что в ходе анализа для некоторых образцов наблюдалась плохая повторяемость результатов измерений, что, вероятнее всего, связано с разной степенью измельченности стружки. Данные образцы исключались при построении градуировочных графиков (ГГ), которые были выстроены для перечня основных легирующих элементов в нержавеющей стали: хрома, никеля, марганца, кремния и титана. Примеры ГГ представлены на рисунках 1-5.



Рис. 1. Градуировочный график для определения содержания никеля

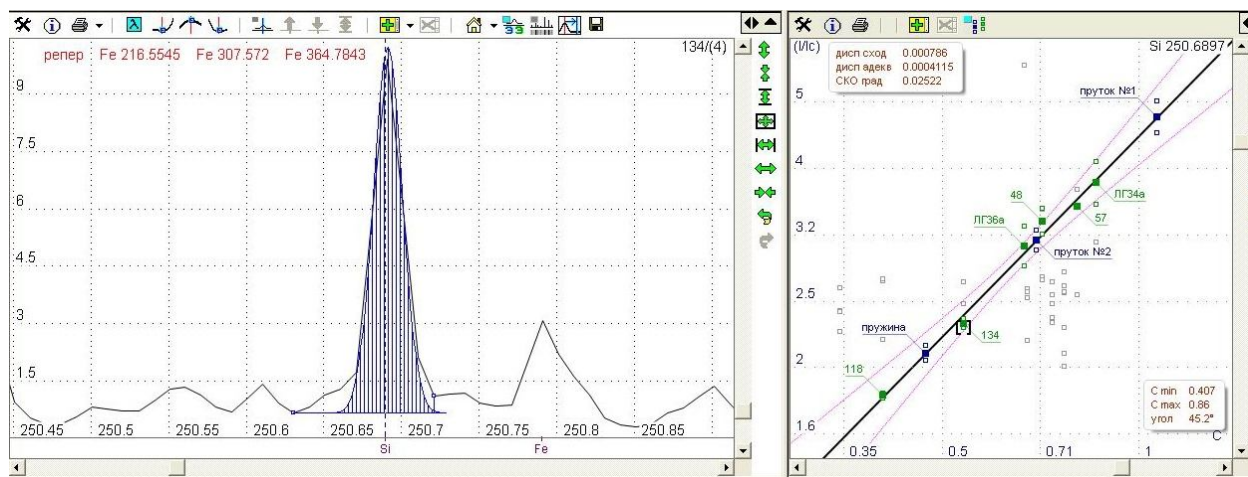


Рис. 2. Градуировочный график для определения содержания кремния

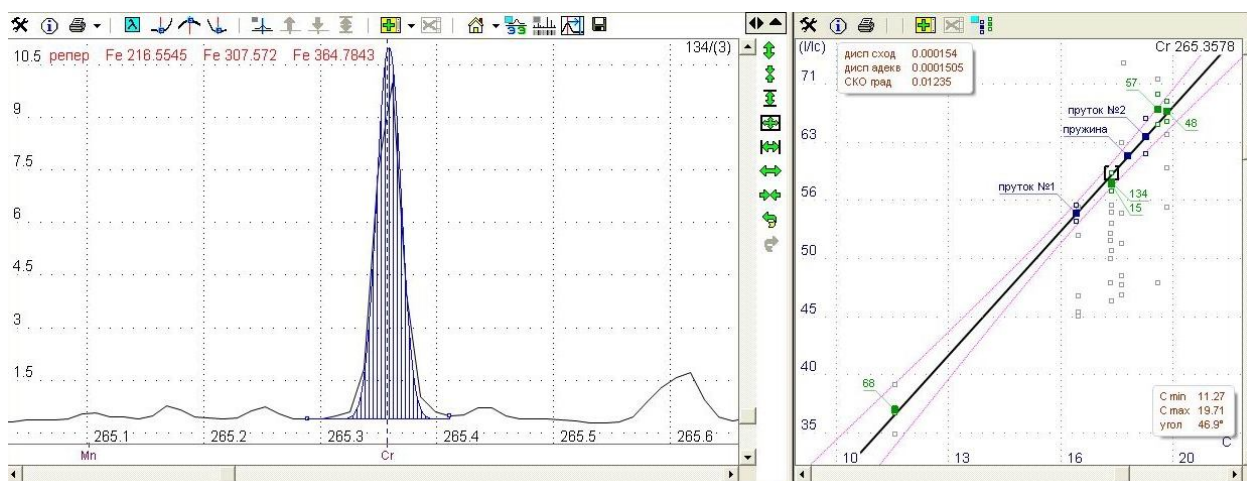


Рис. 3. Градуировочный график для определения содержания хрома

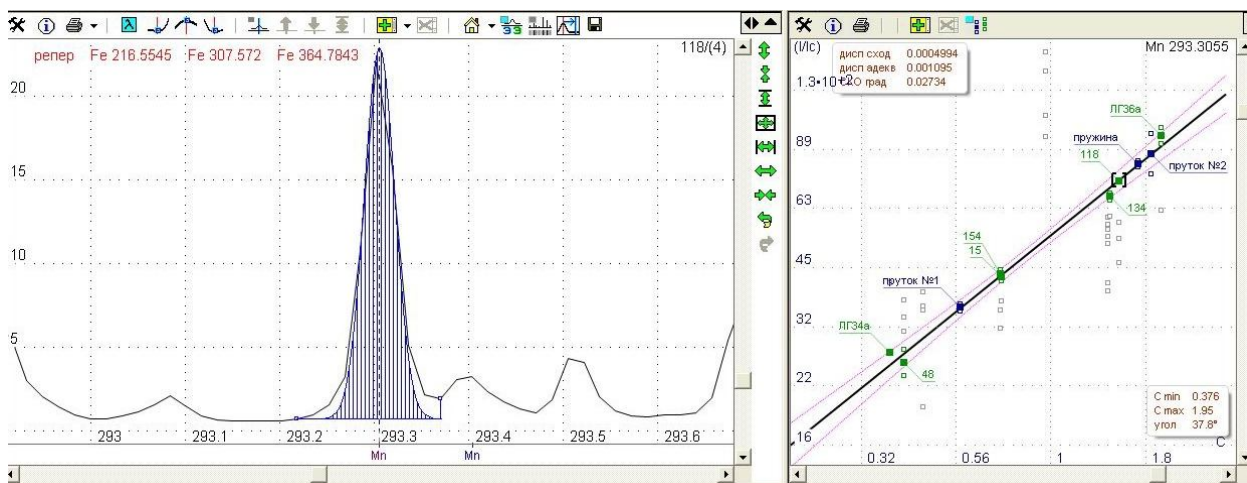


Рис. 4. Градуировочный график для определения содержания марганца

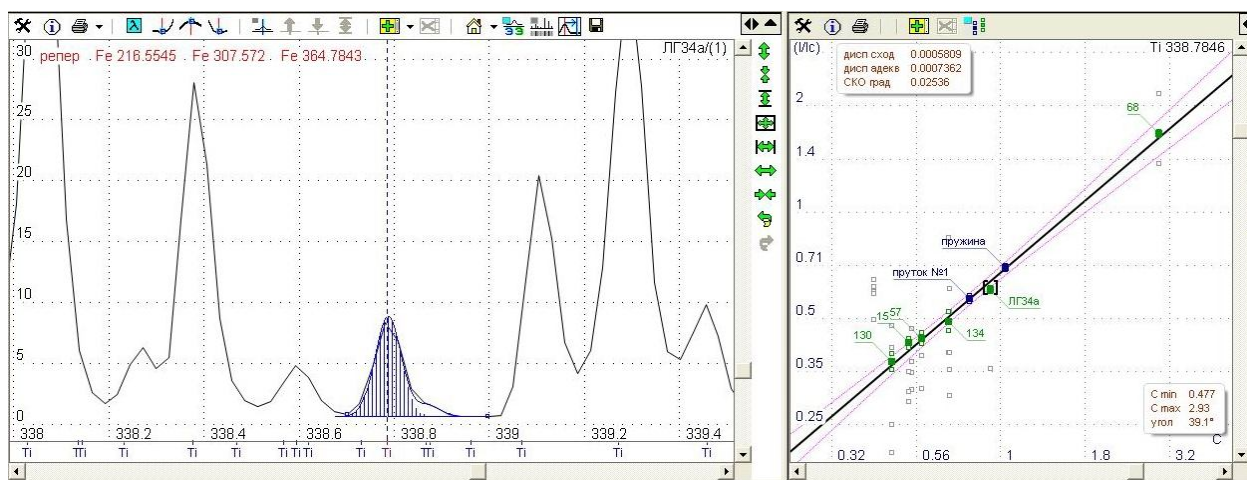


Рис. 5. Градуировочный график для определения содержания титана

Аналізу подвергалась стружка образца исследуемой пружины, а также зашифрованных образцов стружки прутков №1, №2. Параллельно проведён анализ содержания хрома и никеля с помощью методов мокрой химии в прутках №1, №2. По данным градуировочным графикам установлено содержание компонентов в образцах, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1

Образец	Содержание Cr, %		Содержание Ni, %		Содержание Mn, %	Содержание Si, %	Содержание Ti, %
	Спектр.	Химич.	Спектр.	Химич.	Спектр	Спектр	Спектр
Пруток №1	17,3	17,99	10,8	9,89	0,58	1,01	1,01
Пруток №2	18,5	18,49	12,0	10,87	1,86	0,7	следы
Пружина	19,7	----	11,3	----	1,7	0,43	0,80

Для определения марки материалов также установлено содержание углерода. Результаты содержания кремния и титана в прутке №1, никеля в пружине и прутке №2, хрома в пружине выше, чем верхний уровень их содержания в предполагаемой марке, что, вероятнее всего, связано с разной степенью измельченности стружки СО и анализируемых образцов. Тем не менее, данный метод позволяет сделать вывод о составе материала в тех случаях, когда другие методы анализа недоступны.

Таким образом, применение МАЭС и внедрение метода глобульной дуги позволяют определить приблизительный химический состав минимального количества исследуемой пробы при условии наличия стружки соответствующих образцов сравнения.

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ СВИНЦОВО-ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПРИМЕНЕНИЕМ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО КОМПЛЕКСА «ГРАНД»

Н.Г. Пелевина¹, Л.И. Василенко²

1-ДГП «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск, Казахстан

2-ТОО «Казцинк», г. Усть-Каменогорск, Казахстан

В настоящее время уже нет необходимости убеждать аналитиков в том, что замена системы регистрации спектральных приборов на анализатор МАЭС позволяет продлить жизнь морально устаревших приборов и в короткие сроки получить современный спектрометр, способный решать широкий круг задач.

Двенадцатилетний опыт применения анализаторов МАЭС на Усть-Каменогорском Металлургическом комплексе ТОО «Казцинк» наглядно продемонстрировал их бесспорные достоинства при анализе различных металлов и сплавов, руд и продуктов их переработки, природных и технологических проб [1,2].

На протяжении десяти лет с помощью анализаторов МАЭС контролируется практически вся товарная продукция, выпускаемая ТОО «Казцинк»: металлические цинк, свинец, кадмий, теллур, селен, индий и таллий, а также поступающее сырье и продукты переработки. Только на Усть-Каменогорском металлургическом комплексе установлено семь анализаторов МАЭС в комплекте с генераторами «Шаровая молния» и «Везувий». Время, затраченное на анализ, сократилось в среднем в три раза.

Внедрение системы менеджмента качества на предприятии, повышение требований к качеству выпускаемой продукции заставляет аналитическую службу ТОО «Казцинк» снижать пределы определения контролируемых примесей, более надежно работать на нижних границах диапазонов определяемых концентраций.

Выполнить эти требования аналитики комбината смогли с помощью атомно-эмиссионного комплекса «Гранд». Не меняя способа пробоподготовки, режима анализа, используя лишь образцы сравнения с меньшей массовой долей определяемых компонентов, удалось в два-три раза снизить пределы обнаружения примесей во многих видах товарной продукции.

В таблицах 1-4 приведена сравнительная характеристика диапазонов концентраций, определяемых на модернизированных ДФС-458, МФС-8 и на атомно-эмиссионном комплексе «Гранд».

Таблица 1. Диапазон концентраций примесей, определяемых в индии металлическом (% мас.)

Тип прибора	Cu	Ni	Sn	Pb	Tl	Fe	Cd	Hg
ДФС-458	0,00025-0,005	0,0005-0,005	0,0006-0,01	0,0005-0,01	0,0005-0,005	0,0009-0,01	0,0001-0,008	0,0001-0,005
Гранд	0,00015-0,005	0,00017-0,005	0,00036-0,010	0,0002-0,01	0,00024-0,005	0,00049-0,01	0,0001-0,008	0,000026-0,005

Таблица 2. Диапазон концентраций примесей, определяемых в селене техническом (% мас.)

Тип прибора	Al	Cu	Fe	Hg	Pb	Tl
ДФС-458	0,0014-0,05	0,0008-0,01	0,004-0,05	0,004-0,05	0,004-0,05	0,016-0,2
Гранд	0,0008-0,05	0,0003-0,01	0,002-0,05	0,001-0,05	0,002-0,05	0,007-0,2

Таблица 3. Диапазон концентраций примесей, определяемых в таллии металлическом (% мас.)

Тип прибора	Fe	Cd	Cu	Pb	Zn
ДФС-458	0,0015-0,01	0,00075-0,01	0,0005-0,004	0,0015-0,016	0,002-0,01
Гранд	0,00068-0,01	0,0005-0,01	0,0002-0,004	0,0008-0,016	0,0008-0,01

Таблица 4. Диапазон концентраций примесей, определяемых в висмуте металлическом (% мас.)

Тип прибора	Fe	Sb	Zn	As	Te
МФС- 8	0,001-0,01	0,0003-0,01	0,001-0,1	0,001-0,03	0,001-0,03
Гранд	0,0006-0,1	0,00015-0,01	0,0005-0,1	0,0006-0,03	0,0005-0,03

Применение атомно-эмиссионного комплекса «Гранд» позволило снизить пределы определения большинства контролируемых элементов-примесей в продуктах свинцово-цинкового производства или значительно улучшить метрологические характеристики измерений на нижних границах диапазонов концентраций.

Литература

1. Василенко Л.И. Применение многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров МАЭС на предприятиях цветной металлургии Восточного Казахстана./Л.И. Василенко, Н.Г. Пелевина // Ж. Аналитика и контроль. 2005.Т.9,№2. С. 203-207.
2. Пелевина Н.Г. Совершенствование аналитического контроля продукции предприятий цветной металлургии с помощью многоканальных анализаторов МАЭС./ Н.Г. Пелевина, Л.И. Василенко // Ж. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, С. 58-60.

МОДЕРНИЗАЦИЯ ВАКУУМНОГО ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА POLYVAC E983 (HILGER ANALYTICAL) С ПОМОЩЬЮ МНОГОКАНАЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ МАЭС. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЧУГУНА

Н.А. Сарычева, М.Е. Кондрашева

ОАО "ГАЗ", г. Нижний Новгород, Россия

Изложены результаты модернизации вакуумного эмиссионного спектрометра Polyvac E983 фирмы Hilger Analytical. Показано, что модернизация с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС производства «ВМК-Оптоэлектроника» позволила восстановить работоспособность прибора, утраченную в процессе длительной интенсивной эксплуатации, расширить его возможности и, таким образом, продлить срок службы спектрометра. Проведено сравнение метрологических характеристик четырех аналитических пар линий для анализа кремния в чугуне. Выбрана аналитическая пара (Si 390,56 нм — Fe 371,644 нм), которая проявила наилучшую долговременную повторяемость результатов анализа. Исследована повторяемость результатов спектрального анализа кремния, марганца, хрома, никеля, серы, фосфора в чугуне на модернизированном спектрометре Polyvac E983- МАЭС и проведено сравнительное исследование с результатами, полученными ранее на спектрометре Polyvac E983 с фотоэлектронными умножителями.

На Горьковском автомобильном заводе в литейном производстве для обеспечения потребности предприятия выпускается большая номенклатура деталей из различных сплавов на основе железа, меди, алюминия. С 1986 года спектральный анализ этих сплавов выполняется на спектрометрах типа Polyvac E980 фирмы Hilger Analytical в соответствии с ГОСТ 18895-97 и ГОСТ 27611-88 [1, 2].

Химическая лаборатория, в которой был установлен спектрометр Polyvac E983 (инвентарный №146684), работает в трехсменном режиме, обеспечивает контроль непрерывного технологического процесса и готовой продукции 5-ти литейных цехов по производству до 15 типов сплавов (серый и высокопрочный чугун, углеродистая и легированная стали, бронзы и др.). Загрузка лаборатории составляет 150 анализируемых образцов за сутки. В этих условиях к аналитическому оборудованию предъявляются жесткие требования: быстрый переход с одной аналитической программы на другую, обеспечение долговременной повторяемости результатов спектрального анализа без дополнительной коррекции градуировочных характеристик.

Основная задача, поставленная перед лабораторией, — экспресс-анализ химического состава серого и высокопрочного чугунов марок СЧ18, СЧ24, ВЧ50, выплавляемых в литейных цехах ОАО «ГАЗ» в соответствии с технологическими инструкциями.

Polyvac E983 — вакуумный эмиссионный спектрометр с диаметром круга Роуланда 750 мм, вогнутой голографической дифракционной решеткой и 20 каналами, предназначенный для анализа сплавов на основе железа. Источник возбуждения конденсированной дуги в аргоне SY 169, разработанный для анализа различных сталей и чугунов, имеет стандартные параметры разряда: напряжение 650 В, емкость 20 мкФ, индуктивность 120 мкГн, сопротивление 3 Ом. Кроме того, источник возбуждения излучения располагает набором частот разряда 50, 100, 200 и 400 Гц и возможностью их

выбора для предварительного обжига и экспозиции. Химические элементы, длины волн и диапазоны определяемых концентраций спектрометра приведены в таблице 1 [3].

В процессе длительной эксплуатации оптическая часть спектрометра Polyvac E983 утратила свои первоначальные свойства: произошли необратимые изменения в дифракционной решетке спектрометра, снизилась чувствительность фотоэлектронных умножителей к слабому аналитическому сигналу, произошло помутнение зеркал. Это привело к потере точности результатов спектрального анализа. Была утрачена повторяемость результатов анализа такого важного химического элемента для чугуна, как кремний (Si, $\lambda = 288,1$ нм), потеряна концентрационная чувствительность спектральных линий химических элементов в коротковолновой области (S, $\lambda = 180,7$ нм, P, $\lambda = 178,3$ нм, Sn, $\lambda = 190,0$ нм). Получение достоверных спектральных анализов требовало дополнительного времени для проведения повторных анализов химическими методами. Такая работа крайне затруднительна в условиях непрерывного производства. Спектрометр Polyvac E983 был выведен из эксплуатации и поставлен на консервацию.

Кроме этого, ограниченные возможности имело программное обеспечение «PC-PLUS» Hilger Analytical, работающее в среде MS-DOS.

В 2006 году в результате совместной работы со специалистами ООО «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск) была проведена модернизация спектрометра Polyvac E983. Основной целью данной работы являлось восстановление аналитических возможностей спектрометра, утраченных в процессе длительной эксплуатации.

В ходе модернизации дифракционная решетка была заменена новой, а вместо фотоэлектронных умножителей был установлен многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС. Многокристальная сборка содержит 12 кристаллов линеек (31000 фотодиодов), расположенных по кругу Роуланда. Рабочий спектральный диапазон — 176–392 нм. Были также установлены ловушка масляных паров от форвакуумного насоса и новый водяной охладитель разрядной камеры. Специалисты «ВМК-Оптоэлектроника» провели юстировку спектрометра Polyvac E983 и осветительной системы и выполнили профилирование МАЭС по длинам волн, обеспечивающее высокоточную идентификацию спектральных линий. Для управления этим комплексом был поставлен программный пакет «Атом 3.0», работающий в среде MS Windows XP [4].

Главным преимуществом анализатора МАЭС и программы «Атом 3.0» по сравнению с фотоэлектронными умножителями и английской программой «PC-PLUS» является возможность выбора любых аналитических линий и линий сравнения определяемых химических элементов. В таблице 1 приведены аналитические линии химических элементов и диапазоны измеряемых концентраций спектрометров Polyvac E983 и Polyvac E983-МАЭС.

Метод обработки аналитических сигналов, регистрируемых ФЭУ, который применяется в программе «PC-PLUS», принципиально отличается от метода обработки аналитических сигналов, которые регистрируются анализатором МАЭС, используемого программой «Атом 3.0». Программа «PC-PLUS» обрабатывает данные абсолютных значений напряжений, накопленных на интеграторах, соответствующих определенным химическим элементам, суммирует их и определяет вклад каждого химического элемента в полученную сумму. Данный способ расчета приемлем для нового прибора, но он не учитывает изменения физических параметров спектрометра, происходящие за время его длительной эксплуатации. Эти изменения отражаются на точности результатов спектрального анализа, и требуется проведение многократных корректировок градуировочных характеристик спектрометра в течение рабочей смены. Кроме этого, для расчета используются только две линии сравнения железа — Fe1 271,4 нм или Fe2 196,0 нм.

Программа «Атом 3.0» рассчитывает логарифм отношения интенсивности светового сигнала аналитической линии к интенсивности светового сигнала линии сравнения.

Отношение интенсивностей светового сигнала гомологической пары спектральных линий – величина постоянная. Это позволяет учесть и компенсировать влияние различных факторов.

Первыми аналитическими программами, созданными для работы на модернизированном спектрометре, стали программы анализа серого и высокопрочного чугунов. Для градуировки спектрометра использовались аттестованные государственные стандартные образцы, стандартные образцы предприятия и однородные рабочие пробы.

Таблица 1. Используемые аналитические линии фотоэлектрического вакуумного эмиссионного спектрометра Polyvac E983 фирмы Hilger Analytical и модернизированного спектрометра Polyvac E983 – МАЭС

№	Определяемый элемент	Длина волны, нм Polyvac E983	Длина волны, нм Polyvac E983-МАЭС	Анализируемые материалы	
				сталь, %	чугун, %
1	C	193.1	193.1	0.003-2.0	2.0-4.5
2	Si	288.1	181.7, 212.4, 288.1, 390.55	0.003-2.0	0.8-3.0
3	Mn	293.3	192.1, 263.8 293.3	0.01-16.00 0.002-2.0	0.01-5.00 0.3-1.2
4	Cr1	267.7	267.7, 298.9	0.003-5.0	0.005-5.0
5	Cr2	211.8	213.45, 339.1	0.02-35.0	
6	Ni1	231.6	227.0, 341.4	0.003-5.0	0.1- 0.5
7	Ni2	176.4	310.5,	0.1-35.0	
8	Mo	202.0	204.6, 281.6	0.002-5.0	0.002-5.0
9	W	202.9		0.01-3.0	
10	V	290.8	290.9, 292.5, 310.2 324.2, 334.9,	0.002-1.0	0.002-1.0
11	Ti	324.2	336.1, 337.3	0.002-1.5	0.005-1.5
12	B	182.5		0.0003-0.01	0.001-0.005
13	Cu	211.2	211.2	0.002-5.0	0.05-0.5
14	Al	186.3	176.6	0.0005-0.5	0.001-0.5
15	Pb	405.7	220.3	0.002-0.5	0.01-0.1
16	Sn	190.0	190.0, 317.5	0.003-0.2	0.003-0.2
17	S	180.7	180.7	0.002-0.5	0.003-0.15
18	P	178.3	177.5, 178.3	0.002-0.2	0.003-0.2
19	Mg	279.1	279.55, 280.3 383.8	0.001-0.2	0.001-0.2
20	Nb	нет	309.4	0.003-2.0	
21	Fe1	271.4		внутр.станд.	внутр.стандарт
22	Fe2	196.0		внутр.станд.	

На первоначальном этапе для анализа чугуна мы использовали режимы источника возбуждения спектра SY 169, аналогичные режимам, подобранным ранее для спектрометра Polyvac E983 с фотоэлектронными умножителями. Так, например, режим измерения спектра для анализа серого чугуна включает в себя: аргоновую продувку (время – 5 секунд), предварительный обжиг (частота дуги – 200 Гц, время – 18 секунд), экспозицию (частота дуги – 100 Гц, время – 10 секунд).

Одним из наиболее важных химических элементов, влияющих на структуру чугуна, является кремний. Изменяя содержание кремния, можно получать чугуны, различные по

свойствам и структуре: от белого до серого чугуна с пластинчатым графитом и высокопрочного чугуна с шаровидным графитом [5]. Поэтому для нас было необходимо добиться точности результатов определения кремния в чугуне.

Программа «Атом 3.0» предоставляет возможность визуального наблюдения кривых обжигания различных химических элементов. Нами были изучены кривые обжигания кремния (Рис. 1 и 2).

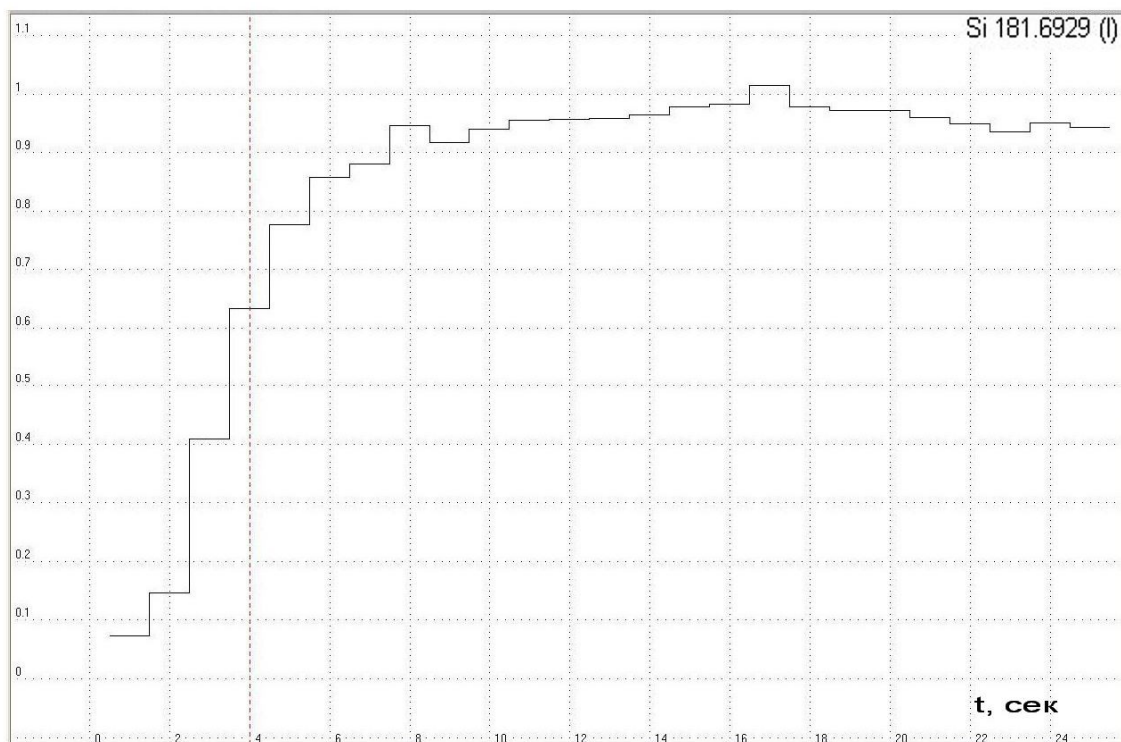


Рис. 1. График изменения интенсивности спектральной линии Si 181.6926 нм в течение 25 с с момента включения генератора

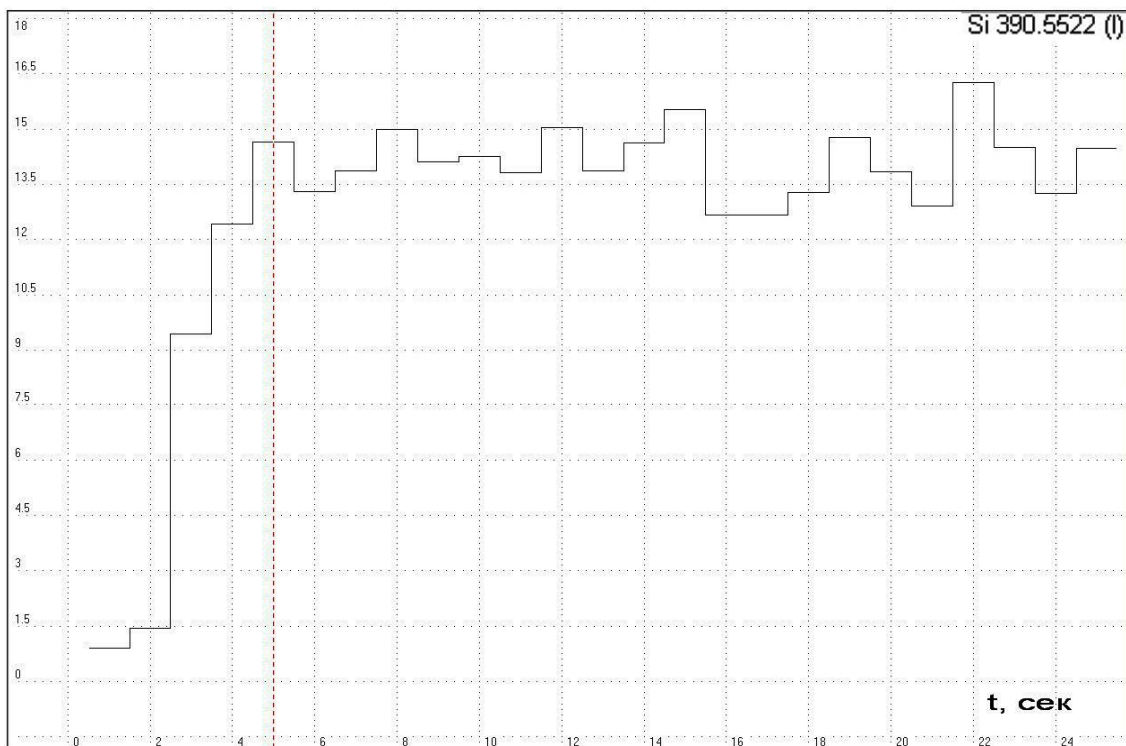


Рис. 2. График изменения интенсивности спектральной линии Si 390.5522 нм в течение 25 с с момента включения генератора

Из рисунков видно, что кремнию требуется определенное время, для того чтобы интенсивность светового потока аналитической линии стала одинаковой в равные промежутки времени. В таблице 2 представлены результаты первичной градуировки кремния, выполненной для различных гомологичных пар линий (Si 181,69 нм – Fe 187,50 нм; Si 212,41 нм – Fe 228,409 нм; Si 288,16 нм – Fe 294,434 нм; Si 390,56 нм – Fe 371,644 нм). Аналитические линии кремния рекомендованы ГОСТ 27611-88, линии сравнения железа были подобраны с использованием возможностей программы «Атом 3.0».

Таблица 2. Сравнение метрологических характеристик градуировочных графиков аналитических пар линий: Si 181.69 нм – Fe 187.50 нм, Si 212.41 нм – Fe 215.11 нм, Si 288.16 нм – Fe 294.440 нм, Si 390.56 нм – Fe 371.644 нм для определения кремния в чугунах

№	Образец	Опорное значение массовой доли Si %	Вычисленное значение массовой доли кремния, %				Допускаемое отклонение массовой доли Si от опорного значения ГОСТ 27611-88
			Si 181.69 нм – Fe 187.50 нм	Si 212.41 нм – Fe 215.11 нм	Si 288.16 нм – Fe 294.434 нм	Si 390.56 нм – Fe 371.644 нм	
1	ЧГ18	0,70	0,70	0,68	0,65	0,74	0,04
2	ЧГ19	0,97	0,99	0,98	1,01	0,97	0,04
3	ЧГ20	1,55	1,57	1,58	1,60	1,53	0,07
4	ЧГ21	3,73	3,53	3,69	3,23	3,76	0,10
5	ЧГ22	0,87	0,90	0,89	0,84	0,91	0,04
6	N31	2.96	3.03	2.92	2.98	3.03	0.10
7	N32	1.81	1.80	1.81	1.83	1.80	0.07
8	N33	2.17	2.18	2.24	2.28	2.20	0.10
9	N34	2.64	2.58	2.60	2.66	2.59	0.10
10	N35	2.11	2.19	2.23	2.34	2.20	0.10
11	C101	1,00	0,94	0,93	1,00	0,95	0,04
12	C102	1,45	1,38	1,38	1,43	1,34	0,07
13	C103	1,81	1,84	1,82	1,84	1,81	0,07
14	C104	2,23	2,26	2,26	2,29	2,28	0,10
15	C105	2,70	2,73	2,71	2,98	2,71	0,10
16	C109	1,24	1,23	1,23	1,21	1,20	0,07
17	C110	0,73	0,73	0,76	0,76	0,74	0,04
18	C111	1,51	1,49	1,52	1,49	1,46	0,07
19	C112	1,84	1,86	1,84	1,81	1,82	0,07
20	C114	2,08	2,17	2,02	1,88	2,12	0,10
Дисперсия сходимости			0,00003497	0,00003653	0,00007832	0,0000315	
Дисперсия адекватности			0,0004189	0,0003335	0,0009177	0,0007386	
СКО градуировки			0,01225	0,01128	0,01817	0,01561	
Угол наклона графика			41,6°	37,6°	32,4°	46,2°	

Для градуировки использовались государственные стандартные образцы (ЧГ18-ЧГ22) и стандартные образцы предприятия (С101-С114) (Графики 1, 2, 3, 4). Из таблицы 2 видно, что угол наклона графика, наиболее близкий к 45°, имеет аналитические пары линий Si 181,69 нм – Fe 187,50 нм и Si 390,56 нм – Fe 371,644 нм. Статистические характеристики, такие как дисперсия сходимости, дисперсия адекватности, стандартное квадратичное отклонение (СКО) градуировки, приблизительно одинаковы для всех линий.

Для нас было важно выбрать аналитическую пару линий, имеющую наилучшую долговременную повторяемость результатов анализа кремния, которая необходима при работе в условиях непрерывного производства. Такая работа была проведена. Для этого в течение нескольких часов через определенные промежутки времени проводили измерение массовой доли кремния в стандартном образце С104. В начале эксперимента была выполнена корректировка графиков. В результате метрологической оценки результатов было выяснено, что удовлетворительную кратковременную повторяемость результатов спектрального анализа имеют все представленные аналитические пары линий. Однако наилучшую долговременную повторяемость обеспечивает аналитическая пара Si 390,56 нм – Fe 371,644 нм. Статистические характеристики (СКО, ОСКО, размах результатов) у данной пары лучше других. Например, для пары Si 288,16 нм – Fe 294,434 нм вычисленное среднее значение массовой доли кремния (2,39%) отклоняется от опорного значения массовой доли (2,23%) на величину, которая превышает погрешность, регламентированную ГОСТ 27611-88 (0,10%мас).

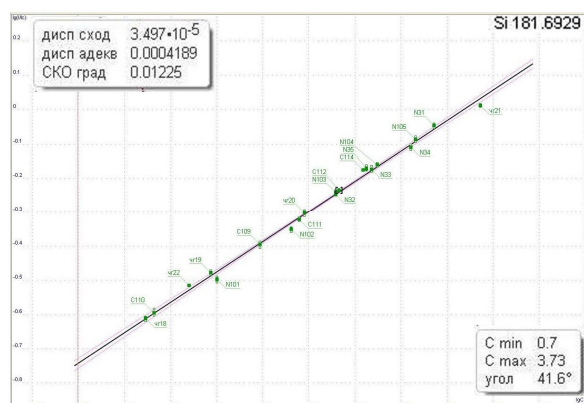


График 1.

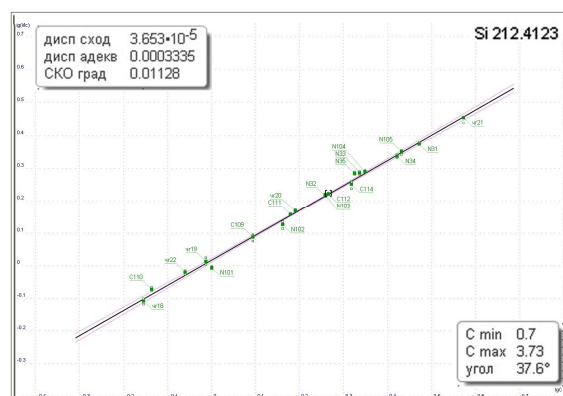


График 2.

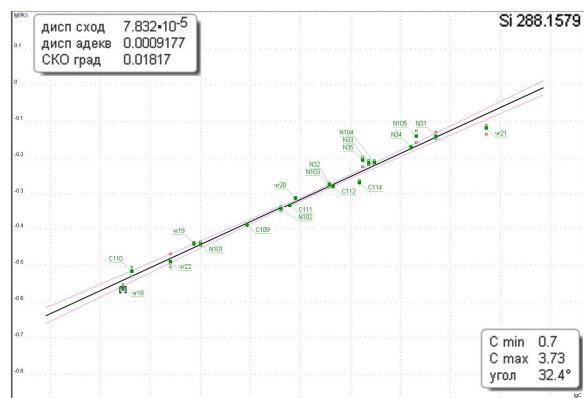


График 3.

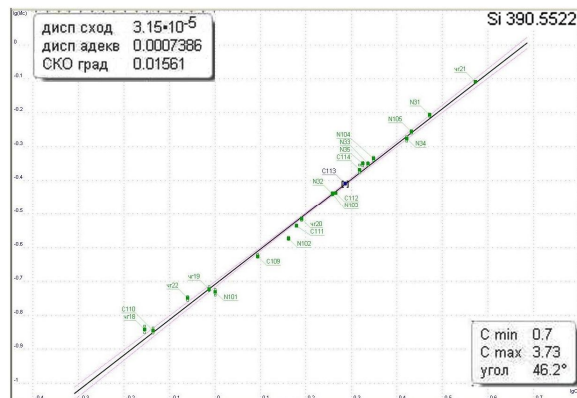


График 4.

Градуировочные графики для аналитических линий кремния 181,69, 212,41, 288,16 и 390,56 нм

Среднее квадратичное отклонение результатов анализа (0,12%мас) близко к допускаемой погрешности спектрального анализа (0,13%мас), а размах между минимальным и максимальным значением (0,46%мас) в несколько раз превосходит эту погрешность. Для аналитических пар Si 181,69 нм – Fe 187,50 нм и Si 212,41 нм – Fe 228,409 нм средние значения массовых долей (2,17%, и 2,20%), а также СКО, (0,07%, и 0,05% соответственно) имеют удовлетворительные результаты, однако размах результатов анализа (0,25% и 0,28%) превышает известную погрешность. Только для аналитической пары Si 390,56 нм – Fe 371,644 нм все метрологические характеристики удовлетворяют требованиям ГОСТ 27611-88. Это объясняется удачным выбором линии сравнения железа, изменение светового потока которой совпадает с изменением светового потока кремния.

Для других аналитических линий кремния подобрать линии сравнения железа, обеспечивающие долговременную повторяемость результатов анализа, не удалось.

Дальнейшие исследования проводились в направлении расширения номенклатуры анализируемых сплавов на основе железа и меди, а именно среднелегированных и высоколегированных сталей, легированных чугунов и бронз.

Выводы

Модернизация вакуумного спектрометра Polyvac E983 фирмы Hilger Analytical, предназначенного для анализа сплавов на основе железа, позволила восстановить работоспособность прибора, утраченную в процессе длительной эксплуатации, и расширить его возможности в целях исследования химического состава цветных сплавов.

С использованием аналитической пары Si 390,56 нм – Fe 371,644 нм, отсутствующей на спектрометре Polyvac E983 до модернизации, восстановлена правильность экспресс-анализа чугуна в полном соответствии с требованиями ГОСТ 27611-88.

Применение анализатора МАЭС в качестве регистрирующего устройства спектрометра и алгоритмов программы «Атом 3.0» значительно улучшает метрологические характеристики спектрального анализа чугуна, что подтверждается данными проверки долговременной повторяемости результатов анализа.

Литература

1. ГОСТ 18895-97 Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа. — Минск. ИПК Издательство стандартов, 1998;
2. ГОСТ 27611-88 Чугун. Метод фотоэлектрического спектрального анализа. — Москва. Издательство стандартов, 1988;
3. Инструкция по эксплуатации электрометров Polyvac E980 и E983, Hilger Analytical, England, 1985;
4. Анализатор многоканальный атомно-эмиссионных спектров МАЭС. Руководство пользователя ПО «Атом 3.0» Новосибирск, 2005;
5. А.П. Гуляев, Металловедение, «Металлургия», Москва, 1968.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МАЭС С ПРОГРАММНЫМ ОБЕСПЕЧЕНИЕМ «АТОМ» И ГЕНЕРАТОРА «ШМ-25» В ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ ОАО «КУЗНЕЦКИЕ ФЕРРОСПЛАВЫ»

В.И. Минаева, В.Н. Свистулин, Н.М. Литвиновская, Д.А. Лубяной

ОАО «Кузнецкие ферросплавы»

Химико-аналитическая лаборатория основана в 1942 году и входит в состав Открытого Акционерного Общества «Кузнецкие ферросплавы». Лаборатория аттестована в 1983г и имеет большой аналитический опыт и методические наработки по анализу следующих материалов: ферросилиций, микрокремнезем, шлак, кварцит, железная стружка, восстановители и др.

Лаборатория состоит из 2-х подразделений: химического и рентгеноспектрального. Основной задачей, выполняемой спектральной группой рентгеноспектрального подразделения, является анализ ферросилиция марок ФС65 и ФС75. Химический состав по ГОСТ 1415-70 приведен в таблице 1.

Таблица 1 — Химический состав ферросилиция марок ФС65 и ФС75

Марка	Содержание, %							
	Si	Al	Ca	Ti	Mn	Cr	S	P
	не более							
ФС75	74-80	2,5	-	-	0,4	0,4	0,03	0,05
ФС65	63-68	2	-	-	0,4	0,4	0,03	0,05

Для проведения спектрального анализа лаборатория оснащена двумя фотоэлектрическими системами МФС-8, установленными в 1992 г. Градуировка системы осуществляется с помощью однородных рабочих проб (ввиду отсутствия ГСО и СОП), проанализированных стандартизованными и аттестованными методиками химического анализа. Специалистами лаборатории разработана методика спектрального анализа примесей в ферросилиции.

В 2005 году в качестве эксперимента была проведена модернизация одного из спектрометров, заключающаяся в замене фотоумножителей на Многоканальный Анализатор Эмиссионных Спектров и IBM-PC-386 с программным обеспечением «Град» на современный компьютер с программным обеспечением «Атом». Анализатор включает 12 фотодиодных линеек со спектральным диапазоном 179,5-397,2 нм.

Для оценки возможностей МАЭС и программного обеспечения «Атом» были полностью воспроизведены аналитические программы, применяемые на МФС-8 с ФЭУ, с использованием ранее выбранных параметров возбуждения спектра, спектральных линий определяемых элементов и линии внутреннего стандарта. Данные приведены в таблице 2.

Анализатор имеет ряд дополнительных преимуществ по сравнению с ФЭУ: расширение спектрального диапазона, возможность определения дополнительных элементов, учет фона под линией, автоматическая коррекция возможного смещения спектральных линий (длительная работа без калибровки прибора), улучшение метрологических характеристик. Новое программное обеспечение позволяет визуализировать зарегистрированные спектры, совмещать несколько спектров, проводить обзорный полуколичественный анализ, учитывать спектральные наложения, последующая

обработка сохраненных анализов и многие другие преимущества сравнению с программным обеспечением «Град».

Таблица 2 — Используемые аналитические линии и диапазон измерения определяемых элементов

Элемент	Длина волны, нм	Диапазон измерений, %
Al	308,2	0,020-1,0
	265,2	0,5-3,0
Ca	317,9	0,1-1,0
Ti	337,3	0,05-0,20
Mn	293,3	0,10-1,0
Cr	267,7	0,05-1,0
Si	253,2	Линия сравнения

Следующий этап модернизации — установка генератора «Шаровая молния-25». Малогабаритный и стабильный в работе генератор позволяет значительно снизить уровень шума, обеспечивает быстрый подбор различных режимов и переключение между ними. Режим работы «ШМ-25» представлен в таблице 3.

Таблица 3 — Оптимальный режим работы генератора «ШМ25»

Режим	Генерация тока	Тип включения	Частота, Гц	Скважность, %	Ток, А	Время, с
Синус	Переменный	Фаза 90град	100	50	4	60

В процессе эксплуатации МАЭС были оценены показатели Пв, Псх, Пт, полученные при анализе ферросилиция марки ФС75 на МФС-8 Результаты оценки представлены в таблице 4. Как следует, из приведенных в таблице данных, полученные значения не превышают контрольных нормативов по МУ МО 14-1-3-90 [1].

Таблица 4 — Показатели сходимости, воспроизводимости и точности

Элемент	Псх		Пв		Пт	
	МАЭС	МУ МО	МАЭС	МУ МО	МАЭС	МУ МО
Al	0,33	0,35	0,57	0,85	0,73	0,75
Ca	0,34		0,8		0,74	
Ti	0,34		0,66		0,44	
Mn	0,32		0,62		0,35	
Cr	0,34		0,45		0,72	

В результате эксплуатации МАЭС с программным обеспечением «Атом » и генератора «ШМ25» отмечена надежная и стабильная работа прибора и обеспечение метрологических характеристик, нормированных нормативной документацией на МВИ, что позволило повысить качество и экспрессность выполнения анализов.

Литература

1. МУ МО 14-1-61-90 Нормы точности количественного химического анализа материалов чёрной металлургии. Свердловск: Институт стандартных образцов, 1990. 18 с.

О РАЗРАБОТКЕ МЕТОДИК ДЛЯ СОВРЕМЕННОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С МАЭС

А.Н. Пустьмаков

*Институт автоматики и электрометрии СО РАН
ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск,*

В СССР разработками методик АЭСА (атомно-эмиссионного спектрального анализа) занимались отраслевые институты, а на предприятиях требовалось неукоснительное выполнение каждого пункта методики, особенно на предприятиях атомной и оборонной промышленности. Все изменения и дополнения вводились только после утверждения головной организацией, и эта схема существует до настоящего времени.

Тогда такой подход был обусловлен несколькими причинами:

1. АЭСА был развивающимся методом многоэлементного анализа состава материалов, и многие его положения только устанавливались;
2. Интенсивное развитие промышленности требовало новые экспрессные методы анализа, позволяющие оперативно получать достоверную информацию о составе металлов и сплавов, геологических проб, новых материалов и, как следствие, государство выделяло значительные ресурсы на разработку новых приборов и на развитие метода;
3. Каждая отрасль промышленности имела свои научно-исследовательские институты, где были сосредоточены научные кадры и куда в первую очередь поступали новейшие приборы отечественного и импортного производства.

В настоящее время в России перечисленных выше факторов нет, и он превратился в рутинный механизм по определению состава материалов на предприятиях. АЭСА стал массовым благодаря его широким возможностям (экспрессности, многоэлементности и высокой чувствительности при относительно не высокой стоимости элементопределения), и именно на нем сегодня решается большинство аналитических задач. В каждой заводской лаборатории есть спектральные приборы, которые обеспечивают определение практически всех элементов периодической таблицы Менделеева в большом диапазоне концентраций и с высокой точностью.

Активная компьютеризация метода анализа и широкое применение многоэлементных полупроводниковых фотоприёмников качественно изменили вид спектрометров и их возможности значительно возросли. Спектрометры улучшили спектральное разрешение и чувствительность. Разработаны новые более эффективные источники возбуждения атомов. Созданы удобные программы по управлению всем процессом анализа, от регистрации спектра до получения результата. Многократно увеличился объем регистрируемой спектральной информации при проведении одного анализа, что позволяет проводить определение каждого элемента по нескольким спектральным линиям, повышая достоверность результатов. Постоянство параметров системы регистрации во времени и, практически, отсутствие влияния на них окружающей среды позволяет работать в режиме постоянного графика, экономя дорогостоящие стандартные образцы и время. Благодаря высокой скорости регистрации спектров стала возможной идентификация отдельных частиц пробы. Например, появилась возможность определения минеральной формы, в которой находится анализируемый элемент, или определение степени износа узлов двигателя внутреннего сгорания по составу примесей в отработанном масле без разборки агрегата.

Возможности приборов расширились, а вот большинство методик АЭСА остались прежними. Многие отраслевые институты, которыми методики были созданы, не в состоянии обеспечить растущие требования промышленности и технологии в силу

отсутствия кадров и финансирования. Чтобы поддерживать инновационный путь развития экономики страны, инженеры аналитических лабораторий предприятий должны оперативно решать на местах проблемы технологов и конструкторов. Для этого **функции по разработке и изменению методик должно перейти на предприятия**. Следовательно, требования к аналитической лаборатории и квалификации её специалистов должны существенно возрасти. Однако среди руководителей предприятий бытует мнение, что с современными компьютеризованными спектрометрами могут работать лаборанты и инженеры с низкой квалификацией (при этом экономисты усматривают возможность сокращения из штатного расписания инженера-методиста). По-моему, **это заблуждение, так как правильность результата спектрального анализа определяется в первую очередь квалификацией специалиста и во вторую - прибором**. Более сложный прибор, как правило, имеет большие аналитические возможности, но и вероятность получения ошибочного результата возрастает.

Многие зарубежные приборы разработаны в виде «закрытых ящиков», где от специалиста, работающего на приборе, требуется подставить пробу и получить результат. Правильность полученного результата не обсуждается и, тогда, нет необходимости долго готовить высококвалифицированных специалистов. Достаточно пройти краткосрочные курсы на фирме-производителе приборов. В подтверждение, что проблема квалификации специалистов-аналитиков не только российская, приведу цитату из книги немецкого специалиста-практика Юргена Бёккера: *«Автоматизированные и компьютеризированные приборы облегчают процесс проведения анализов, но требуют одновременно достаточно высокого уровня квалификации сотрудников. К сожалению, обусловленное происходящей автоматизацией процессов сокращение персонала считается иногда более важным экономическим фактором, чем достоверность полученных результатов. Не следует, однако, забывать о том, что окончательная оценка метода и интерпретация данных осуществляется все же человеком, а компьютер является лишь его вспомогательным средством. Условием для принятия квалифицированных решений были и остаются надежные и сопоставимые результаты анализа, которые достигаются лишь при наличии опытного и хорошо обученного персонала»* [1].

При аварии на дороге виноват водитель, а не автомобиль!

При сегодняшних высоких темпах развития науки, техники и технологии разработка методик технологического контроля и сертификации готовой продукции, а также функции по определению парка приборов заводской лаборатории должны определять аналитики предприятия. Следовательно, инженер-методист, при многообразии решаемых задач, должен ориентироваться в методах анализа, знать возможности и ограничения каждого имеющегося в лаборатории прибора. С учётом выше изложенного, растут требования к специалистам заводских лабораторий. Соответственно, наряду с подготовкой соответствующих специалистов в высших учебных заведениях, необходимо регулярно отправлять инженеров на курсы повышения квалификации, а руководство предприятия должно видеть в аналитической службе помощника в инновациях.

Цель настоящего сообщения – изложить проблему, помочь инженерам-практикам в решении аналитических задач на предприятии и убедить руководителей, ответственных за качество выпускаемой продукции, что решение многих технологических задач зависит от квалификации конкретных специалистов-аналитиков.

О новых возможностях АЭСА с приборами, созданными нашей фирмой, сообщается на каждом нашем симпозиуме. О совершенствовании методик анализа докладывают наши гости. На этих встречах происходит обмен опытом между специалистами – это наш посильный вклад в повышение уровня аналитики в России. Следует отметить значительный вклад специалистов кафедры физико-технических методов анализа Уральского технического университета, которые ежегодно проводят курсы повышения квалификации и выступают на наших симпозиумах с докладами.

Изучение на курсах теоретических вопросов эмиссионного анализа в сочетании с практическими занятиями на приборах оборудованных МАЭС позволило многим специалистам-спектральщикам с предприятий в короткие сроки расширить свой кругозор в области АЭСА и освоить новые возможности программы «Атом». Руководителям крупных аналитических лабораторий следует обратить внимание на новую форму повышения квалификации специалистов – выездные курсы повышения квалификации, опыт проведения которых имеют преподаватели кафедры ФХМА УГТУ-УПИ [2]. Некоторый подъём наметился в сфере создания отечественных учебников и учебных пособий по аналитической химии, в последние годы переведено ряд удачных книг зарубежных авторов по спектроскопии, активизировали работу научные журналы, о чем констатирует в своей книге академик Ю.А.Золотов [3].

В эпоху фотографической регистрации разработка новой методики АЭСА занимала много времени, так как значительное время в этой работе отводилось съемке спектров на фотопластинки, их проявлению, оцифровке почернений спектральных линий с учетом нелинейных эффектов в фотоматериалах, и дальнейшей обработке полученных результатов на калькуляторе или компьютере тогдашнего уровня. Квантометры с фотоэлектронными умножителями вообще непригодны для исследований, так как регистрируют только отдельные точки в спектре. В настоящее время мне не известно универсальное руководство по созданию методик для эмиссионного анализа, возможно из-за того что круг задач решаемых атомно-эмиссионным методом очень широк (геология, металлургия, машиностроение, криминалистика, судэкспертиза, экология, медицина и др.). В данном сообщении обозначены общие проблемы по созданию методик анализа и отмечены некоторые возможности, которые предоставляет программа «Атом», анализатор МАЭС и новые управляемые от компьютера источники возбуждения спектров. С анализаторами МАЭС разработка методики анализа превратилась из рутины в творческий процесс. Весь процесс создания методики можно условно разбить на следующие этапы:

1. Изучить поставленную аналитическую задачу и оценить возможность её решения атомно-эмиссионным методом. Изучить имеющийся опыт и возможности спектральных приборов и источников возбуждения. По возможности адаптировать имеющуюся методику анализа.

2. Выбрать способ пробоотбора и пробоподготовки в зависимости от агрегатного состояния анализируемого материала (жидкая, порошковая, металлическая или газообразная). В целях сокращения стоимости анализа и исключения загрязнения пробы желательно минимизировать операции по подготовке пробы к анализу.

3. Выбрать источник возбуждения, зарегистрировать спектры и оптимизировать условия анализа. При регистрации спектров обязательно сохранять промежуточные спектры, по которым можно построить кривые выгорания элементов и установить особенности горения пробы и образцов сравнения.

4. После выбора оптимальных режимов ИВС и параметров системы регистрации, построить градуировочные графики по анализируемым элементам.

5. По статистическим данным таблицы анализа (ОСКО, параметры градуировки) оценить возможности выбранного метода.

Литература

1. Бёккер Ю. «Спектроскопия» Москва, 2009, Техносфера, с.20.
2. Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А. «Организация курса «Атомный спектральный анализ» в обучении студентов вуза и специалистов аналитических лабораторий», 2009, Новосибирск, Материалы X международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», с.17-21.
3. Золотов Ю.А. «Аналитическая химия: наука, приложения, люди», 2009, Москва, Наука.