

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

Институт автоматики и электрометрии СО РАН

Новосибирский государственный технический университет

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

Новосибирск, Академгородок, 19 – 21 августа 2014 г.



**НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

2014

УДК 543.423:543.08:543.421
ББК 24.4
М 34

Материалы XIV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, Академгородок, 19-21 августа 2014 г. / ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Ин-т автоматики и электрометрии СО РАН, Новосиб. гос. тех. ун-т. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2014. – 192 с.

Материалы посвящены вопросам обеспечения качества химического анализа и его метрологическому обеспечению; проблемам аккредитации аналитических лабораторий; разработке новых приборов и методик для атомно-эмиссионного спектрального анализа веществ и материалов; созданию стандартных образцов состава; применению оптических спектрометров на основе многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС, в том числе новых – «Гранд», «Гранд-Эксперт», «Фаворит», «Экспресс» и «Колибри», а также источников возбуждения спектров – генераторов дугового и искрового разрядов «Везувий» и «Шаровая молния», спектроаналитических штативов «Глобула» и «Кристалл», электродуговой установки для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» для прямого экспресс-анализа металлов и порошковых проб природного и производственного происхождения; исследованию параметров плазмы источников возбуждения спектра; новым математическим методам и программному обеспечению для обработки атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров.

Представленные работы направлены на развитие приборного и методического обеспечения метода атомно-эмиссионного спектрального анализа и одного из его новых способов – сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа природных порошковых проб. Затронуты вопросы создания нового атомно-абсорбционного спектрометра с непрерывным источником спектра.

Для специалистов в области аналитической химии, оптического спектрального анализа, а также аспирантов и студентов старших курсов химических и физических факультетов.

Материалы публикуются в авторской редакции

СОДЕРЖАНИЕ

Бехтерев А.В. Приветствие генерального директора ООО «ВМК-Оптоэлектроника»...	5
Карпов Ю.А., Болдырев И.В., Барановская В.Б. Аккредитация аналитических лабораторий (прошлое, настоящее, будущее) – ожидания и проблемы.....	6
Лабусов В. А. Приборы и комплексы для атомно-эмиссионного спектрального анализа компании «ВМК-Оптоэлектроника». Современное состояние.....	7
Сапрыкин А.И. Совершенствование способов ввода в ИСП с целью улучшения аналитических характеристик в ИСП-АЭС анализа.....	20
Заякина С.Б., Аношин Г.Н. История создания и применения дуговых плазматронов в атомно-эмиссионном спектральном анализе.....	21
Дробышев А.И., Савинов С.С. Аппаратная функция и разрешающая способность цифрового спектрографа. Теория и реальность.....	24
Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Забанов Ю.А. Применение МАЭС для исследования вещества стандартных образцов состава природных и техногенных сред.	30
Баландина Н.П., Захарова М.Л. О разработке методики современного приближённо-количественного эмиссионного спектрального анализа (ПКСА) геологических объектов.....	31
Малюгин М.С., Гребиновская Л.В. Применение установки «Поток»-МАЭС ООО «ВМК-Оптоэлектроника» при поисковых работах на золото в байкальском филиале «Сосновгеология».....	41
Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Повышение информативности АЭС анализа высокочистых веществ.....	44
Черевко А.С. Исследование степени нарушения локального термодинамического равновесия в аналитической зоне плазменной струи дугового аргонового двухструйного плазматрона.....	45
Заксас Н.П., Веряскин А.Ф., Хусандинова А.И. Аналитические зоны двухструйного плазматрона: достоинства и ограничения.....	55
Купцов А.В., Заякина С.Б., Сапрыкин А.И. Изучение распределения температуры и интенсивности спектральных линий аналитов по высоте факела дугового двухструйного плазматрона.....	60
Васильева И.Е., Кнауф В.В., Шабанова Е.В., Бусько А.Е. Аналитические возможности дугового сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа и автоматической минералогии для изучения золотосодержащих образцов.....	63
Балухтин А.В., Заякина С.Б. Сравнение результатов анализа проб на установке «Поток» двумя способами: прямым и сцинтилляционным.....	66
Бабин С.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Дзюба А.А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000.....	69
Дзюба А.А., Лабусов В.А., Бабин С.А. Экспериментальное определение оптимального времени экспозиции при регистрации вспышек спектральных линий.....	77
Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Голик Е.С. Совершенствование методики атомно-эмиссионного анализа фторцирконата калия.....	89
Хамдеев М.И., Васильева О.Н., Чистяков В.М. Атомно-эмиссионный спектральный анализ фосфатных концентратов продуктов деления и примесей, получаемых в процессе генерации облученного ядерного топлива.....	90
Гаранин В.Г., Неклюдов О.А. Новые возможности определения примесного состава металлов и сплавов с учетом фракционного поступления элементов в дуговой разряд...	91
Отмахов В.И., Петрова Е.В., Батанина А.А., Кускова И.С., Рабцевич Е.С. Атомно-эмиссионный спектральный анализ лекарственных растений флоры Сибири.....	96
Дробышев А.И., Савинов С.С. Дуговой атомно-эмиссионный цифровой спектрографический анализ жидких биопроб с использованием МАЭС.....	100

Пивоварова О.А., Алексеева Е.А., Васильева Ю.Г. Практика применения спектроаналитического штатива «Кристалл».....	105
Сарычева Н.А. Метрологическая оценка результатов спектрального анализа углеродистой стали, выполненных на вакуумных атомно-эмиссионных спектрометрах Polivac E980 и E983 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250».....	108
Леухин С.Г., Кочергина Г.Р. К метрологическому обеспечению аттестованных смесей для микропримесей.....	113
Куропятник И.Н. Практика использования вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» для определения состава сталей.....	117
Бокк Д.Н., Лабусов В.А., Зарубин И.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ неметаллических включений в металлических сплавах.....	124
Якименко Н.В., Каратаева А.В. Оптимизация метода определения силикатного анализа, железа в пробах металлургического производства (шлак гранулированный отражательной плавки, шлак конвертерный, штейн) на предприятии ОАО «Святогор»..	136
Шабанова Е.В., Зак А.А., Погудина Г.А., Хмелевская И.М., Меньшиков В.И. Использование спектрометра Колибри-2 для определения Na, K, Li и Rb в геохимических объектах.....	146
Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Бурумов И.Д. Повышение эффективности работы спектрометра «Павлин» для пламенного атомно-эмиссионного спектрального анализа.	147
Болдова С.С., Путьмаков А.Н., Лабусов В.А., Боровиков В.М., Селюнин Д.О. Атомно-абсорбционный спектрометр с непрерывным источником спектра. Текущее положение и перспективы.....	150
Медведев Н.С., Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Использование устройства электротермического испарения проб для ИСП-АЭС анализа диоксида германия с предварительным концентрированием примесей.....	159
Пелипасов О.В., Путьмаков А.Н., Чернов К.Н. Использование СВЧ плазмотрона для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов.....	160
Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Панкратов С.В., Ващенко П.В. Современное программное обеспечение для проведения АЭС анализа. Программа «Атом».....	163
Панкратов С.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А. Автоматическое профилирование многоканальных спектрометров с использованием оценки качества калибровочных точек.....	165
Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Ващенко П.В., Лабусов В.А. Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа.....	166
Ващенко П.В., Болдова С.С., Лабусов В.А. Алгоритм обработки последовательностей атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения.....	178
Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Гаранин В.Г., Огурцов А.Б., Селюнин Д.О., Петроченко Д.В. Программный модуль управления установкой искрового пробоотбора.....	182
Путьмаков А.Н. Атомно-эмиссионный спектральный анализ. Состояние и перспективы развития.....	185
Гаранин В.Г. «Гранд-Эксперт» помогает летать. Определение состава металлов и сплавов на основе магния, титана и алюминия.....	189

ПРИВЕТСТВИЕ ГЕНЕРАЛЬНОГО ДИРЕКТОРА ООО «ВМК-ОПТОЭЛЕКТРОНИКА»

Уважаемые участники XIV Международного симпозиума!

Компания «ВМК-Оптоэлектроника» придает большое значение Симпозиуму «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». На форуме происходит общение специалистов атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭС) научных и промышленных лабораторий и разработчиков спектрального оборудования.

Конструктивные предложения и замечания участников симпозиумов сыграли большую роль в появлении и развитии наших приборов и сервисов, в том числе: существующего набора функций программы «Атом», электродуговой установки для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток», анализаторов МАЭС для сцинтилляционного АЭС, а также, метрологической службы компании.

В настоящее время усилия наших специалистов направлены на решение следующих задач по развитию приборного обеспечения АЭС:

1. Многоэлементные твердотельные детекторы излучения: разработка линеек детекторов с целью уменьшения шага, увеличения высоты, снижения шума чтения выходных сигналов фотоячеек; увеличения их чувствительности в диапазоне 120 – 200 нм; повышения быстродействия линеек.

2. Анализаторы МАЭС: разработка электроники и гибридных многокристальных сборок с новыми твердотельными детекторами излучения, работа над увеличением быстродействия анализаторов.

3. Программное обеспечение «Атом»: реализация автоматического профилирования, совершенствование качественного анализа, развитие алгоритма обработки последовательности спектров для сцинтилляционного АЭС, использование формы спектральных линий для снижения погрешности вычисления концентраций определяемых элементов.

4. Многоканальные спектрометры: расширение линейки спектрометров, расширение спектрального диапазона в область ВУФ, снижения габаритов и веса спектрометров, поиск и создание дифракционных решёток для повышения разрешающей способности и светосилы спектрометров.

5. Источники возбуждения спектра: разработка источников для анализа растворов – атомно-абсорбционного спектрометра с непрерывным источником спектра и источника СВЧ плазмы, разработка дугового штатива револьверного типа.

Уверен, что XIV Международный симпозиум даст очередной импульс в развитии компании «ВМК-Оптоэлектроника» и приборного обеспечения аналитических лабораторий предприятий России и стран СНГ.

С уважением,
Бехтерев А.В.



АККРЕДИТАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ (ПРОШЛОЕ, НАСТОЯЩЕЕ, БУДУЩЕЕ) – ОЖИДАНИЯ И ПРОБЛЕМЫ

Ю.А. Карпов¹, И.В. Болдырев², В.Б. Барановская¹

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

² Ассоциация аналитических центров России «Аналитика»,
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 1/2, boldyrev@analitica.org.ru

Аналитическая лаборатория – это сложная, многообразная структура, включающая специализированные рабочие помещения; измерительное, испытательное и вспомогательное оборудование; научно-технический и вспомогательный персонал; реактивы и стандартные образцы; методическое, метрологическое и информационное обеспечение; необходимую инфраструктуру.

Результаты, полученные аналитическими лабораториями в области контроля качества веществ и материалов – нефти и газа, минерального и вторичного сырья, металлов и сплавов, продукции химической и фармацевтической промышленности, объектов окружающей среды, материалов современной техники и технологии, являются неотъемлемой частью мировой экономики. Стоимость ошибок аналитиков очень велика, поэтому в развитие аналитической химии вкладываются огромные средства – создаются приборы (от самых простых до самых сложных), лабораторная инфраструктура, в ведущих университетах осуществляется подготовка кадров аналитиков различного профиля, выпускаются международные и национальные аналитические стандарты.

В то же время существует острая необходимость, чтобы огромный потенциал созданных аналитических служб обеспечивал главную задачу – получение достоверных результатов анализа с установленной точностью, т.е. аналитическая лаборатория должна обладать признанной компетентностью в своей сфере деятельности.

В качестве главного доказательства компетентности такого сложного и многообразного организма как аналитическая лаборатория мировым научно-техническим сообществом была выбрана процедура аккредитации.

В конце прошлого века в разных странах появились национальные процедуры аккредитации. В России действовало несколько самостоятельных систем – система ГОСТ Р, система аккредитации аналитических лабораторий (центров), система аккредитации геммологических лабораторий, система аккредитации лабораторий неразрушающего контроля и ряд других. Система аккредитации аналитических лабораторий (центров) в России была введена в действие Постановлением Госстандарта №19 от 02.12.1992 г. и практически сразу была признана мировым сообществом [1]. Эта система функционировала до 2011 года, в ней было аккредитовано более 6 тысяч аналитических (испытательных) лабораторий. Параллельно с этой системой, органом по аккредитации в которой был Госстандарт, Ассоциация аналитических центров «Аналитика» вступила в международную систему аккредитации лабораторий ИЛАК (ILAC), пройдя стадии аффилированного, ассоциированного и, наконец, полноправного члена. В начале 2011 года руководство России приняло решение о создании в стране единого национального органа по аккредитации – Росаккредитации. В рамках этого решения вышли директивные документы – Указ Президента РФ, постановления Правительства РФ, приказы Минэкономразвития, в состав которой вошла Росаккредитация. 28 декабря 2013 года вышел Федеральный закон «Об аккредитации в национальной системе аккредитации». Закон вступил в силу 28 июня 2014 года. К этому времени был выпущен пакет подзаконных актов к закону №412-ФЗ. Таким образом, в России вопросами аккредитации в национальной системе аккредитации занимается Росаккредитация, в международной системе ИЛАК – Ассоциация «Аналитика» и, кроме того, законом №412-ФЗ предусмотрено создание своих систем аккредитации в ряде ведомств Минобороны, МВД, ФСБ, Росатом.

В докладе предполагается охарактеризовать ситуацию в области аккредитации аналитических лабораторий в России, выявить существующие проблемы и пути их преодоления.

Литература

1. *Ramendik G., Phridman G., Yu.Karpov.* Russia comes in from the cold // *Analysis Europa*, №10, 1995, P.:43-47

ПРИБОРЫ И КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА КОМПАНИИ «ВМК-ОПТОЭЛЕКТРОНИКА». СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ

В. А. Лабусов^{1,2,3}

1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

2 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: labusov@vmk.ru

Аннотация

Представлен обзор приборов и комплексов на их основе, производимых компанией «ВМК-Оптоэлектроника». Приведены их технические характеристики и новые возможности.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС) в настоящее время – один из наиболее информативных и оперативных 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.

Начиная с 1992 года компанией «ВМК-Оптоэлектроника» в сотрудничестве с академическими институтами г. Новосибирска разработан и освоен в производстве ряд приборов, предназначенных для применения в составе существующих и для создания новых комплексов АЭС:

1. Многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС), в том числе быстродействующие, с программным обеспечением «Атом»;
2. Спектрометры «Гранд», «Гранд-Эксперт», «Фаворит», «Экспресс» и «Колибри»;
3. Источники возбуждения спектров (ИВС) эмиссии:
 - 3.1. среднечастотные генераторы дугового и искрового разрядов «Везувий» и «Шаровая молния»;
 - 3.2. спектроаналитические штативы «Глобула» и «Кристалл»;
 - 3.3. электродуговая установка для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток»;
 - 3.4. двухимпульсный лазерный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров;
 - 3.5. установка искрового пробоотбора для анализа металлических образцов с помощью ИСП-АЭС и ИСП-МС;
 - 3.6. двухструйный дуговой плазмотрон «Факел»;
4. Комплексы атомно-эмиссионного спектрального анализа «Гранд-Эксперт», «Фаворит», а также созданные на основе спектрометров «Гранд», «Экспресс» и «Колибри»;
5. Вспомогательное оборудование.

Приборы поставляются как отдельно, так и в составе комплексов АЭС и успешно работают во многих аналитических лабораториях России и за рубежом.

Цель настоящей работы – ознакомить специалистов с современным состоянием разработки и производства приборов и комплексов, выпускаемых компанией «ВМК-Оптоэлектроника» для решения задач атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Анализаторы МАЭС

Анализаторы МАЭС состоят из многокристальной сборки линеек твердотельных детекторов излучения (ТДИ); блока электронной регистрации для управления сборкой, преобразования выходного сигнала линеек в цифровые значения и передачи их в компьютер; программного обеспечения «Атом». Наиболее динамично во времени, как и во всём мире, прогрессируют информационные технологии – программное обеспечение «Атом» [1] и операционные системы компьютеров, далее по мере замедления изменений – сама компьютерная техника, электроника МАЭС, многокристальные сборки и линейки ТДИ. К счастью, прогресс компьютерной техники и операционных систем Windows является трендом настоящего времени и позволяет нам применять математически более сложные и ресурсоемкие алгоритмы обработки спектральной информации.

Линейки ТДИ

Базовой линейкой ТДИ в настоящее время является линейка фотодиодов БЛПП-369М1, разработанная компанией «ВМК-Оптоэлектроника» и изготавливаемая на одном из отечественных предприятий микроэлектроники по n-МОП технологии [2]. Она по праву является гордостью компании, прошла ряд модернизаций и обладает характеристиками, достаточными для решения большинства задач АЭС. Параметры линейки приведены в табл. 1. Она выполнена в виде кремниевого кристалла длиной 33 мм. С целью создания многокристальных сборок контакты линейки выведены на одну сторону кристалла и соединяются с разъемами электронной платы с помощью гибких полиамидных шлейфов. Расстояние фоточувствительной зоны до краев кристалла – 0.2 мм.

Таблица 1. Основные параметры линеек ТДИ

Параметр	Базовая БЛПП-369М1	Опытная БЛПП-2000	БЛПП-4000 (планируемые)
- количество фотоячеек	2612	2 048	4 320
- шаг размещения фотоячеек, мкм	12,5	14	7,6
- высота фотоячеек, мм	1	1	1
- спектральный диапазон, нм	160 – 1100	160 – 1100	160 – 1100
- максимальная зарядовая емкость фотоячейки, е ⁻	2 млн.	0,2 млн.	1,25 млн.
- динамический диапазон	15 000	8 000	15 000
- шум считывания, е ⁻	120	30	85
- минимальное время экспозиции, мс	3	0,4	0,1 (чтение фрагмента)

В ряде случаев её параметры могут ограничивать характеристики результатов анализа. Иногда, пределы обнаружения аналитов можно было бы снизить за счёт снижения шума считывания выходного сигнала линейки и увеличения высоты фотодиодов, а в случае сцинтилляционного АЭС – увеличения быстродействия линейки. Снизить погрешность измерения интенсивности аналитической линии на фоне мешающей можно путём уменьшения шага размещения фотодиодов. Уменьшить размеры и сложность управляющей линейками фотодиодов электроники можно было бы за счёт усложнения схемы обработки сигнала внутри самой линейки фотодиодов.

Компанией «ВМК-Оптоэлектроника» в течении последнего десятилетия по n-МОП технологии были разработаны ряд модификаций линеек фотодиодов БЛПП-369 [2], позволяющих измерять интенсивность спектральных линий в динамическом диапазоне 10^6 (БЛПП-2Б), с вдвое меньшим шагом размещения фотодиодов – 6,25 мкм (БЛПП-2В) и увеличенной до 4 мм высотой фотодиодов (БЛПП-369М4). Однако на отечественных заводах микроэлектроники удалось произвести только опытные партии из-за малой площади кремниевых пластин диаметром 100 мм и низкого процента годных линеек на пластине.

Самой качественной модификацией оказалась линейка БЛПП-369М1, которая производится серийно и входит в состав современных анализаторов МАЭС.

Для дальнейшего совершенствования линеек ТДИ возникла необходимость использовать другие кремниевые технологии микроэлектроники. Наиболее перспективны для создания линейных ТДИ, работающих в спектральном диапазоне 160-1100 нм являются технологии приборов с зарядовой связью (ПЗС) с обратной засветкой и к-МОП технология. Соответственно компанией были разработаны линейка ПЗС с обратной засветкой БЛПП-2000 для решения задач сцинтилляционного АЭС и линейка фотодиодов БЛПП-4000 для повышения разрешающей способности с перспективой увеличения высоты фотодиодов. В настоящее время выпущены опытные партии обеих линеек.

Испытания первых экземпляров линеек ПЗС с обратной засветкой БЛПП-2000 подтвердили запланированные параметры. В табл.1 приведены основные параметры этих линеек. Можно заметить, что в сравнении с линейкой БЛПП-369М1 в четыре раза уменьшен шум чтения выходного сигнала, что, несомненно, является достижением. Линейка, в отличие от обычных линеек ПЗС с прямой засветкой, обладает высокими значениями квантовой эффективности в УФ области спектра, сравнимой с линейкой БЛПП-369М1. При этом линейка обладает рядом недостатков в сравнении с БЛПП-369: несколько бóльшим шагом размещения фотоячеек, сниженным динамическим диапазоном, высокой стоимостью изготовления и низким процентом выхода. Наибольший её недостаток состоит в невозможности по этой технологии сделать расстояние от фоточувствительной области до края кристалла меньше, чем 1,5 мм, что может затруднить создание сборок с малыми мёртвыми зонами в спектре. Не смотря на указанные недостатки первые испытания линейки БЛПП-2000 в решении задачи сцинтилляционного АЭС показали существенно лучшие результаты [3], чем с базовой линейкой БЛПП-369М1. Необходимо отметить, что из-за технологических особенностей линеек БЛПП-2000 наиболее хорошо получится изготовление многокристальных сборок для регистрации заранее определенных участков спектрального диапазона с наиболее ценными в аналитическом плане спектральными линиями. В настоящее время завершается разработка 4-х линейчатых сборок линеек БЛПП-2000 для спектральных приборов «СТЭ-1» и «Гранд», позволяющих одновременно регистрировать 4-е фрагмента спектра, для решения задач сцинтилляционного АЭС [3].

В табл.1 приведены основные планируемые параметры линеек фотодиодов БЛПП-4000. Можно заметить, что в сравнении с линейкой БЛПП-369М1 примерно в два раза увеличено количество фотодиодов при соответствующем уменьшении их шага размещения, несколько снижен шум считывания выходного сигнала. Длина кристалла линейки 33 мм оставлена для геометрической совместимости с БЛПП-369М1. Существенно снижена сложность электрического управления линейкой за счёт усложнения схемы обработки сигнала внутри самой линейки. Однако испытания опытных экземпляров линеек фотодиодов БЛПП-4000 показали заниженные параметры в сравнении с запланированными: шум чтения составил более 350 электронов, что в 4 раза выше запланированного; квантовая эффективность в коротковолновой области оказалась в 2-3 раза ниже, чем у линейки БЛПП-369М1. В целом это привело к уменьшению отношения сигнал-шум зарегистрированной спектральной линии в 5 раз в сравнении с базовой линейкой. Планируется дальнейшая работа над улучшением отмеченных параметров.

Многокристальные сборки линеек фотодиодов

Разработаны методы построения гибридных многокристальных сборок базовых линеек фотодиодов БЛПП-369М1, 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 [4]. 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. 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 разъёмное соединение с печатной платой, позволяют разместить линейки по поверхности фокусировки спектра различной кривизны, а также в несколько рядов.

Расстояние фоточувствительной зоны базовых линеек БЛПП-369М1 до краев кристалла – 0,2 мм позволяет изготавливать сборки с установкой кристаллов встык с потерей всего около 1 % спектра между кристаллами. Ничтожная вероятность попадания аналитических спектральных линий на «мёртвые» (нечувствительные к излучению) зоны сборки резко снижает необходимость использования более сложных сборок без «мёртвых» зон, в которых кристаллы устанавливаются в шахматном порядке.

В настоящее время стали доступны многокристальные сборки для высокоскоростных анализаторов МАЭС, применяемые в составе спектрометра «Гранд» в сцинтилляционном АЭС [5]. Минимальное время экспозиции таких анализаторов составляет 3 мс. Это достигнуто за счёт параллельного для всех линеек сборки усиления выходного сигнала и преобразования его в цифровую форму, которое осуществляется внутри сборки.

Блок электронной регистрации

Структура и принцип работы типового блока электронной регистрации, называемого иногда МАСИ – многоканальный анализатор спектральной информации, в составе анализатора МАЭС приведена в работе [4], а высокоскоростного варианта в [5].

В настоящее время завершена разработка и освоено производство универсального блока электронной регистрации, который обеспечивает управление всеми выпускаемыми ранее компанией «ВМК-Оптоэлектроника» сборками линеек фотодиодов (кроме высокоскоростных для сцинтилляционного АЭС). Уже **возможна замена блоков электронной регистрации анализаторов МАЭС с устаревшими интерфейсами ППИ (PPI-ISA и PPI-PCI) и первыми вариантами интерфейса Ethernet**, который не поддерживал протокол TCP. Такая замена обеспечит возможность работы модернизированных анализаторов МАЭС с **современными версиями операционной системы Windows и компьютеров**, а также повысит качество спектра за счёт уменьшения дрейфа темного сигнала сборки благодаря более высокой стабилизации температуры линеек фотодиодов. Замена блока электронной регистрации возможна без изменения положения (без разъюстировки) многокристальной сборки в спектральном приборе.

Спектрометры

Малогабаритный спектрометр «Колибри-2»

Структура, характеристики и результаты применения малогабаритного многоканального спектрометра «Колибри-2» приведены в [6,7]. Номенклатура дифракционных решёток, используемых в спектрометре, расширена до 6-ти. Благодаря низкому уровню фонового излучения (менее 0,05%) спектрометр успешно используется для одновременного определения низких концентраций щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии путём использования воздушно-ацетиленовой горелки распространённого спектрометра С-115. В настоящее время на основе спектрометра «Колибри-2» компанией «ВМК-Оптоэлектроника» разработан новый пламенный спектрометр «Павлин» [8] для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии, о котором будет рассказано ниже. Перестраиваемый спектральный диапазон и малые габариты спектрометра «Колибри-2» позволяют встраивать прибор в существующие комплексы атомно-эмиссионного анализа для расширения их рабочего спектрального диапазона. Спектрометр «Колибри-2» также широко применяется в области спектрофотометрии для измерения спектров пропускания и

отражения. В частности, в составе системы прецизионного спектрального контроля толщин слоев в вакуумных установках для нанесения многослойных диэлектрических покрытий [9].

Спектрометры «Гранд», «Гранд-Эксперт», «Фаворит» и «Экспресс»

В настоящее время компанией разработаны и освоены в производстве четыре высокоразрешающих спектрометра «Гранд», «Гранд-Эксперт», «Фаворит» (торговая марка спектрометра «Гранд-ВУФ 500») и «Экспресс» [10,11]. Характеристики этих спектрометров приведены в табл. 2. Видно, что лучшим спектральным разрешением обладает спектрометр «Гранд». Спектрометры «Гранд» и «Экспресс» предназначены для использования с источниками возбуждения спектров эмиссии анализируемых веществ в воздухе. Поэтому коротковолновая граница их рабочего спектрального диапазона определяется пропусканием УФ излучения воздухом и составляет 190 нм. В отличие от них, корпуса спектрометров «Гранд-Эксперт» и «Фаворит» вакуумированы, а источником возбуждения спектров является искровой разряд в аргоне. Поэтому их коротковолновая граница определяется необходимостью регистрации аналитических линий элементов в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) и составляет 169 нм. В состав каждого из спектрометров входит система освещения входной щели спектрометров и специальный стол для размещения штатива, генератора, автономной системы охлаждения, блока бесперебойного питания и другого дополнительного оборудования. На ножках столов установлены колёса для облегчения их перемещения. Для дополнительной защиты от перепадов температуры, света и пыли спектрометры могут комплектоваться внешним пластиковым корпусом.

Обычно в комплексах АЭС центры источника эмиссии излучения и конденсоров системы освещения входной щели устанавливаются на оптической оси спектрометра, проходящую через центры входной щели и дифракционной решётки. Для этого конструкция комплекса должна обеспечить жёсткую механическую связь этих элементов системы. Так сделано в спектрометрах «Гранд-Эксперт» и «Фаворит», а также обычно реализовано в комплексах АЭС на основе «Гранд» и «Экспресс». Однако передачу излучения эмиссии от ИВС в спектрометр можно осуществить и с помощью волоконно-оптического кабеля с некоторой потерей в интенсивности спектральных линий, которая зависит от характеристик спектрометра. В частности, создан вариант спектрометра «Гранд» с вводом излучения с помощью такого кабеля, который используется для установки спектрометра вне «грязного» помещения. Потери при таком вводе излучения в спектрометр составили 10-20 %, что является приемлемым при необходимости механической развязки между ИВС и спектрометром.

Таблица 2. Характеристики новых многоканальных спектрометров

Наименование	Гранд	Гранд-Эксперт	Фаворит	Экспресс
Количество измерительных каналов	52240	62688	28732	52240
Рабочий спектральный диапазон, нм	190 ÷ 350, 385 ÷ 470	169 ÷ 700	169 ÷ 350	190 ÷ 367, 390 ÷ 545
Спектральное разрешение при ширине входной щели 15 мкм, нм	0,012	0,014 (0,04)*	0,022	0,016
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0,4	0,4 (1,0)*	0,55	0,55
Минимальное время экспозиции, мс	80 (3)**	100	80	70
Вогнутая дифракционная решётка:	нарезная	нарезная	голограммная	нарезная
– частота штрихов, штр/мм	2400	2400(900)*	3600	1800
– радиус кривизны, мм	1000	1000	501,2	1000
– рабочий порядок спектра	первый	первый	первый	первый
– угол падения, град.	26,5	28,45 (21,45)*	–	20
– направление угла блеска, нм	220	195 (550)*	225	260
– размер заштрихованной области, мм	60 × 50	40×30 (66×40)*	диаметр 60	66 × 40

Габариты, мм	1700×750×920	1655×930×1150	1050×700×1000	1230×750×1400
Вес, кг	80	275	110	110
* – данные для рабочего спектрального диапазона 350 ÷ 700 нм				
** – для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа				

Источники возбуждения спектров эмиссии

В качестве ИВС в большинстве зарубежных комплексов АЭС используются источники с индуктивно-связанной плазмой (ИСП), ориентированные на анализ растворов. Для вод и различных технологических растворов использование ИСП естественно. В то же время твердые объекты анализа, такие, например, как руды, продукты их переработки, а также многие объекты окружающей среды требуют перевода их в раствор. Часто это требует применения дополнительных методов и оборудования. Известно также, что пробоподготовка при анализе твердых объектов с использованием источников ИСП лимитирует трудоемкость и длительность аналитического цикла, а также является основным источником погрешностей анализа. В то же время доля объектов исследования, находящаяся в твердом и порошкообразном агрегатном состоянии существенно выше, чем в жидком, поэтому с целью минимизации затрат на пробоподготовку их анализ целесообразно проводить без перевода в раствор. В подавляющем большинстве таких случаев, как свидетельствует опыт, метрологические показатели результатов анализа удовлетворяют требованиям ГОСТ и Международных стандартов. Исходя из этого, усилия компании «ВМК-Оптоэлектроника» были направлены на создание ИВС, предназначенных для решения задач прямого (без растворения проб) возбуждения излучения. Такие ИВС состоят из штатива, в котором происходит возбуждение исследуемой пробы, генератора, преобразующего напряжение промышленной сети в необходимые напряжение и ток, и, иногда, дополнительного оборудования – системы охлаждения держателей пробы, стабилизатора воздушного потока вытяжки и другого.

Генераторы «Везувий» и «Шаровая молния»

Современные электронные компоненты позволяют провести преобразование напряжения сети 220В, 50Гц в нужный уровень напряжения с частотой 20-100 кГц и использовать активные регуляторы тока. Это дает возможность создавать компактные и лёгкие приборы, имеющие высокую повторяемость (стабильность) в дуговом и искровом разрядах (< 1 %), высокий КПД (> 75 %), уровень звукового шума сравнимый с шумом персонального компьютера. Такие генераторы называются среднечастотными или преобразовательного типа. Применение в них цифро-аналоговых преобразователей (ЦАП), микропроцессоров и компьютерных интерфейсов позволяет пользователю непосредственно из программы для проведения АЭСА установить нужный режим электрического разряда путём регулировки его параметров (амплитуда и полярность постоянного или переменного тока, длительность и частота повторения импульсов, и т.п.) или путём выбора требуемого режима из сохранённых в памяти компьютера.

Функциональные схемы, характеристики, внешний вид и особенности среднечастотных генераторов дугового и искрового разрядов «Везувий-3» и серии «Шаровая молния» приведены в работах [12] и [13] соответственно. Генератор «Везувий-3» отличается наличием выносного искрового блока запуска дуги, который устанавливается в корпус спектроаналитических штативов для снижения электромагнитных помех.

В настоящее время разработан вариант генератора «Везувий-3» с импульсным режимом для анализа водорода в титане с энергией в импульсе до 50 Дж, который успешно прошёл испытания и используется на Новосибирском авиационном заводе им. В.П. Чкалова, г. Новосибирск.

Освоены в производстве дополнительные модификации генераторов «Шаровая молния» для *учебных заведений* с панелью ручного управления и индикации режимов:

- генератор «ШАРМ». Аналогичен генератору ШМ40. Обеспечивает ток в дуге до 20А.
- генератор «СКАТ». Генератор обеспечивает работу в искровом режиме со средней выходной мощностью до 300 Вт.

Использование современных микроконтроллеров в генераторах «Шаровая молния» в сочетании с новой версией программного обеспечения позволяет выводить на экран монитора график измеренного среднего тока за время экспозиции в дуговом режиме, а также осциллограмму импульса тока в искровом режиме. Во всех генераторах «Шаровая молния» реализован режим дугового разряда с током синусоидальной формы с произвольной фазой отсечки. Есть возможность измерения среднего, либо действующего тока дуги.

Генератор «Везувий-3» и генераторы серии «Шаровая молния» ШМ-40, ШМ-250 и ШМ-250А в 2013 году успешно прошли комплекс испытаний, в результате которых на эти генераторы были *получены сертификаты по электрической безопасности и электромагнитной совместимости*.

Спектроаналитические штативы «Глобула» и «Кристалл»

Существуют методики, в которых время возбуждения образца в дуговом штативе достигает 3-х минут. Поэтому необходимо корректировать межэлектродный зазор в процессе регистрации спектра. В существующих штативах (например, в УШТ-4) эта коррекция производилась вручную, что вносило значительные погрешности в результаты анализа. Для автоматического поддержания межэлектродного промежутка в процессе испарения образца и начальной установки электродов относительно оптической оси компанией разработан и производится интеллектуальный штатив «Глобула» [14]. Недавно для него разработаны новые держатели с медными губками и новая конструкция калибра. Создан также вариант с выводом излучения с помощью двух волоконно-оптических кабелей, для использования штатива внутри «грязного» бокса. Поставка штатива чаще всего осуществляется совместно с генератором из серии «Шаровая молния».

Для замены отечественных штативов УШТ-4, Аркус и ШТ-23, ресурс работы которых в аналитических лабораториях давно исчерпан и уже не доступны для ремонта их запасные части, а также для комплектации комплексов АЭС компании разработан и освоен в производстве универсальный штатив «Кристалл» [15]. Нижние электрододержатели штатива совместимы с УШТ-4. Штатив снабжён отделом для установки выносного искрового блока генератора «Везувий-3», поэтому его поставка чаще осуществляется совместно с этим генератором.

Оба штатива могут комплектоваться блоком водяного охлаждения замкнутого цикла для исключения ожога рук пользователя при работе со штативом и продления срока службы электрододержателей.

Электродуговая установка для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток»

Габариты современных генераторов сравнимы с размерами штативов, что позволяет конструктивно объединить их в единый прибор. В таком виде разработана и производится электродуговая установка для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» [13]. Здесь генератор «Шаровая молния» конструктивно объединён со штативом, обеспечивающим подачу пробы в разрядный промежуток с помощью «транспортёрной ленты». В отличие от существующих установок такого типа прибор «Поток» отличается компактностью, стабильностью скорости воздушного потока в рабочей зоне, а также тем, что ток, протекающий через разрядный промежуток, имеет вид прямоугольных импульсов разной полярности и одинаковой длительности. При этом обеспечивается максимальное заполнение током до 40А всего времени возбуждения спектра и тем самым создаются условия для наиболее полного испарения пробы.

Двухимпульсный лазерный источник возбуждения спектров

Лазерный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров был принят компанией к разработке по заданию ведущих экспертов-криминалистов МВД РФ для замены широко применяемых лазерных источников ЛМА-10 производства Карл-Цейс. В ЛМА-10 лазерный импульс осуществляет только абляцию исследуемого образца. Пары вещества попадают между электродами с приложенным высоким напряжением, инициируя электрическую искру. Так было сделано из-за очень низкой интенсивности спектральных линий в атомно-

эмиссионном спектре, возникающем от одиночного лазерного импульса ЛМА-10. При этом электроды являются расходным материалом. Нами была поставлена задача получения достаточной интенсивности спектральных линий аналитических элементов без использования искры, исключив при этом из прибора расходные материалы (электроды).

Разработан и освоен в производстве двухимпульсный лазерный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров [16]. Показано увеличение интенсивности спектральных линий определяемых элементов более чем на порядок при задержке между импульсами 1 – 60 мкс. Для проведения анализа рекомендовано использовать плотности энергии лазерного излучения от 100 до 150 Дж/см². Источник пригоден для проведения анализа твердых проб любого типа – металлов, минералов, стекол и других с использованием многоканальных спектрометров с анализаторами МАЭС. Источник проходит ведомственные испытания в Экспертно-криминалистическом центре МВД РФ, г. Москва.

Установка искрового пробоотбора

Разработана и освоена в производстве установка искрового пробоотбора, предназначенная для получения аэрозолей (паров) металлических образцов методом электроискровой эрозии и ввода аргонового потока с аэрозолем в индуктивно-связанную плазму оптического (ИСП-АЭС) или масс-спектрометра (ИСП-МС). Контроль за ходом возбуждения и стабильностью разряда осуществляется с помощью встроенного спектрометра «Колибри-2». Возможна передача излучения во внешний оптический спектрометр по оптоволокну. Рабочий столик изготовлен из нержавеющей стали и снабжен керамическим адаптером, который ограничивает зону обжигания рабочей пробы. Сверху проба поджигается удерживающим штоком, который также обеспечивает блокировку подачи аргона и включения генератора при открытом столике в отсутствие пробы. Для управления установкой применяется модуль искрового пробоотбора [17], входящий в комплект ПО «АТОМ». Многолетний опыт применения двух установок совместно с ИСП-МС и первые положительные результаты использования одной с ИСП-АЭС показывают пригодность установки искрового пробоотбора для комплектации этих источников ИСП с целью анализа металлических образцов.

Двухструйный дуговой плазмотрон «Факел»

Двухструйный дуговой плазмотрон «Факел» был разработан компанией «ВМК-Оптоэлектроника» по заказу аналитического отдела Института геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск. Аналитики отдела и ряда институтов СО РАН имели положительный опыт работы с двухструйным дуговым плазмотроном ДГП-50 А.П. Тагильцева. С его помощью получались существенно меньшие матричные влияния и низкие пределы обнаружения элементов при прямом анализе порошковых проб в сравнении с дугой постоянного тока. Однако плазмотрон был сложен в эксплуатации, плазменные головки достаточно часто выходили из строя, системы питания, газорегулирования и ввода пробы устарели.

В новом плазмотроне «Факел» эти недостатки были исключены [18], кроме выхода из строя в процессе эксплуатации плазменных головок. Износ электродов является нерешённой проблемой для всех плазмотронов постоянного тока. Поэтому одно из главных требований к конструкции плазменных головок нового плазмотрона была простота их разборки/сборки. Сопло, диафрагма, силовой электрод и корпус головок имеют осесимметричную конструкцию, что исключает их несоосную сборку и облегчает техническое обслуживание. Подверженные эрозии детали, требующие периодической замены – сопло, диафрагма и силовой электрод, максимально упрощены в изготовлении.

В настоящее время произведено три комплекса с плазмотроном «Факел», два из которых используются в институтах СО РАН. Однако в отличие от других приборов, производимых компанией, поставку этих комплексов мы готовы производить только в г. Новосибирск для облегчения их обслуживания специалистами компании из-за недостаточно решённых вопросов надёжности плазменных головок.

Комплексы атомно-эмиссионного спектрального анализа

Спектрометры «Гранд-Эксперт» и «Фаворит» являются комплексами АЭС, так как в их состав входит всё оборудование, необходимое для проведения анализа металлических проб. Поэтому рассмотрим комплексы, создаваемые компанией «ВМК-Оптоэлектроника» на основе спектрометров «Гранд», «Экспресс» и «Колибри» путём комплектации их ИВС. В состав комплекса может также входить вспомогательное оборудование, необходимое для решения аналитических задач, стоящих перед комплексом.

Комплексы АЭС на основе спектрометров «Гранд» и «Экспресс»

В состав комплексов со спектрометрами «Гранд» и «Экспресс» входят источники возбуждения спектров производства компании «ВМК-Оптоэлектроника». Иногда используются хорошо зарекомендовавшие себя источники других производителей. При выборе типа спектрометра обычно учитывается их главное отличие: «Гранд» имеет более высокую разрешающую способность, а «Экспресс» – меньшие габариты. Например, для анализа геологических проб комплексы чаще создаются на основе спектрометров «Гранд» для снижения вероятности спектральных наложений, например, «Гранд-Поток», а для анализа масел подвижного состава железных дорог на основе спектрометров «Экспресс» для их размещения в стеснённых условиях их аналитических лабораторий, например, «Экспресс-Ойл». На рис. 1 приведён внешний вид некоторых из комплексов АЭС: а – «Гранд-Эксперт», б – «Фаворит», в – «Гранд-Поток», г – «Гранд-Глобула», д – «Экспресс-Ойл», е – «Экспресс-Кристалл», ж – «Гранд-Факел».

Пламенный спектрометр «Павлин»

Компанией «ВМК-Оптоэлектроника» на основе спектрометра «Колибри-2» разработан и освоен в производстве пламенный спектрометр «Павлин», являющийся комплексом АЭС для одновременного экспресс-определения широкого диапазона концентраций (до 8 порядков) натрия, лития, калия, кальция, бария, цезия, рубидия в технологических растворах методом пламенной фотометрии [8]. Прибор состоит из трехщелевой горелки с контролем наличия пламени, пневматического распылителя, распылительной камеры, оптической системы ввода излучения в спектрометр «Колибри-2» и автоматической системы подачи воздуха и ацетиленового газа, с возможностью контроля и регулировки расхода газов.

Вспомогательное оборудование

В ранний период работы компании «ВМК-Оптоэлектроника» во время установки или обслуживания анализаторов МАЭС в аналитических лабораториях бывали случаи, когда неудовлетворительное качество результатов АЭС было связано с «мелочами», например, запылённое и загрязнённое каплями металла защитное стекло конденсора штатива, грязная входная щель, обгоревшие и плохо фиксирующиеся электрододержатели, разболтанный калибр для установки верхнего электрода. Стало ясно, что в АЭС «мелочей» нет. Поэтому компания сразу начала производить вспомогательное оборудование и наращивать его номенклатуру. Это оборудование может поставляться как в комплекте приборов и комплексов компании, так и отдельно по заявкам организаций.

Защитные кварцевые стёкла

Компания производит ряд круглых кварцевых стёкол для защиты конденсора штативов «Глобула», «Кристалл», УШТ-4 и других, а также прямоугольных для защиты входного окна вакуумного полихроматора спектрометров «Гранд-Эксперт» и «Фаворит».



Рис. 1. Внешний вид комплексов АЭС: а – «Гранд-Эксперт», б – «Фаворит», в – «Гранд-Поток», г – «Гранд-Глобула», д – «Экспресс-Ойл», е – «Экспресс-Кристалл», ж – «Гранд-Факел»

Система освещения входной щели спектрометров



Рис. 2. Система освещения входной щели универсальных штативов типа УШТ-4, «Глобула» и др.;

и производится два ахроматических конденсора с фокусами 83 мм и 110 мм в комплекте со стойками для стандартного оптического рельса и щелевой диафрагмой (рис. 2), входящие в состав системы освещения входной щели. Конденсоры рассчитаны для минимизации хроматической аберрации в диапазоне 190-470 нм [19]. Система освещения входной щели на их основе превосходит по получаемым интенсивностям спектральных линий традиционную, выпускаемую ранее ЛОМО, г. Санкт-Петербург в 1,5-2 раза, что может дать соответствующее снижение пределов обнаружения элементов.

Система входит в комплект новых многоканальных спектрометров «Гранд» и «Экспресс», а также может использоваться в составе других спектральных приборов. В зависимости от используемого источника применяются две конфигурации осветительной системы: № 1 – для

установки «Поток».

Станок для заточки графитовых электродов

Разработан и производится станок для заточки графитовых электродов с набором ножей различной формы (рис. 3).

Калибратор длины (ломатель) электродов

Калибратор длины (ломатель) электродов – простое и изящное устройство для укорачивания графитовых электродов.

Шлифовальный станок для подготовки поверхности металлических проб

Разработаны и производится два исполнения шлифовального станка для подготовки поверхности металлических проб с одним и двумя дисками. На рис. 4 показан внешний вид правого диска двухдискового станка. Станки входят в комплект поставки спектрометров «Гранд-Эксперт» и «Фаворит», установки искрового пробоотбора образцов методом электроискровой эрозии в компании по согласованию с организацией-потребителем.

Столы с каменной столешней

Компания производит столы с каменной гладкой столешней для работы с порошковыми пробами. Размеры столов произвольные по согласованию с организацией-потребителем. Столы снабжены металлической решёткой и поддоном для сбора порошка. Столы входят в комплект поставки спектральных комплексов «Гранд-Поток» и других по согласованию с организацией-потребителем. На рис. 1,в



Рис. 3. Станок для заточки графитовых электродов

для ввода аэрозолей (паров) металлических ИСП и других спектральных комплексов



Рис. 4. Правый диск шлифовального станка

показан стол с каменной столешней в составе комплекса «Гранд-Поток», работающего в ОАО «Красноярскгеолсъёмка», г. Красноярск.

Мешалка

Мешалка предназначена для подготовки проб масла к анализу.

Держатели электродов

Разработан ряд специализированных держателей монолитных и листовых проб нижнего электрода, а также верхний держатель электрода с функцией подачи защитного газа в зону дугового разряда, которые могут входить в состав штатива «Кристалл» или поставляться для штативов УШТ-4 и ИВС.

Блок водяного охлаждения замкнутого типа

Компания производит блок водяного охлаждения замкнутого типа для исключения ожога рук пользователя при работе со штативом и продления срока службы электрододержателей. В качестве корпуса блока используется стандартный компьютерный корпус. Блок водяного охлаждения входит в комплект поставки штативов и комплексов АЭС, а также может поставляться по согласованию с организацией-потребителем.

Набор дифракционных решёток

Компания располагает запасом плоских и вогнутых дифракционных решёток ряда отечественных и зарубежных спектральных приборов, например, МФС-8, PGS-2, ДФС-8 и другими. Решётки используются для замены вышедших из строя в спектральных приборах аналитических лабораторий, а также для изменения рабочего спектрального диапазона приборов.

Эталонный источник излучения линейчатого спектра

Компания производит эталонный источник излучения линейчатого спектра, выполненный на основе эталонной лампы с полым катодом ЛСП6-Э (разработка Всероссийского научно-исследовательского института оптико-физических измерений ВНИИОФИ, г. Москва). Источник используется при проведении приёмо-сдаточных испытаний анализаторов МАЭС, а также при их первичной и периодической поверке на территории организации-потребителя.

В заключение отметим, что компанией «ВМК-Оптоэлектроника» разработаны и освоены к производству большое количество приборов, предназначенных для проведения прямого анализа твёрдых металлических и порошковых проб различной природы. Эти приборы успешно используются в составе как существующих в аналитических лабораториях комплексов атомно-эмиссионного анализа, так и в новых комплексах, созданных компанией. Все комплексы, в состав которых входят анализаторы МАЭС, являются средством измерения массовой доли определяемых элементов состава веществ и материалов (№ 33011-11 в Госреестре средств измерения РФ) и используются в аналитических лабораториях предприятий России и стран СНГ.

Литература

1. *Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Шаталов И.Г., Панкратов С.В.* Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 69-74.
2. *Лабусов В.А., Бехтерев А.В.* Линейки фотодиодов – базовые элементы многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № S. С. 7-12.
3. *Бабин С. А., Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Дзюба А. А.* Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 //Материалы XIV Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2014. С. 72-79 (Этот сборник).
4. *Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р.* Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 7. С. 697-707.

5. *Лабусов В.А., Зарубин И.А., Селюнин Д.О., Бабин С.А., Бокк Д.Н.* Многоканальные спектрометры с МАЭС. Современное состояние // *Материалы XIII Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»*, Новосибирск, 2013. С. 6-13.
6. *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*. 2007. Т. 73, № 5. С. 35-39.
7. *Зарубин И.А., Гаранин В.Г., Лабусов В.А.* Применение малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном анализе // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 86-89.
8. *Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Бурумов И.Д.* Повышение эффективности работы спектрометра «Павлин» для пламенного атомно-эмиссионного спектрального анализа // *Материалы XIV Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»*, Новосибирск, 2014. С. 151-153 (Этот сборник).
9. *Лабусов В.А., Семёнов З.В., Зарубин И.А., Саушкин М.С., Эрг Г.В., Ковалев С.И.* Система спектрального контроля нанесения многослойных диэлектрических покрытий // *Измерительная техника*. 2013. № 12. С. 11-14.
10. *Лабусов В.А.* Комплексы приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа на основе спектрометра «Гранд» // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2008, т. 74, № 4, с. 21-29.
11. *Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Гаранин В.Г.* Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 7-13.
12. *Боровиков В.М., Петроченко Д.В., Путьмаков А.Н., Селюнин Д.О.* Универсальный генератор «Везувий-3» // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 62-66.
13. *Гаранин В.Г., Раценко В.В.* Программируемые генераторы для возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния» // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 54-58
14. *Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Строков И.И., Гаранин В.Г.* Автоматизация атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием видеоконтроля // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 78-81.
15. *Путьмаков А.Н., Печуркин В.И., Попков В.А., Селюнин Д.О.* Универсальный спектроаналитический штатив «Кристалл» // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 66-68.
16. *Смолин Д.В., Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Кузнецов С.Н.* Двухимпульсный лазерный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 58-61.
17. *Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Гаранин В.Г., Огурцов А.Б., Селюнин Д.О., Петроченко Д.В.* Программный модуль управления установкой искрового пробоотбора // *Материалы XIV Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»*, Новосибирск, 2014. С. 188-190 (Этот сборник).
18. *Видюк М.В., Герасимов В.А., Лабусов В.А., Мандрик Е.М., Путьмаков А.Н., Саушкин М.С., Селюнин Д.О.* Спектральный комплекс для прямого атомно-эмиссионного анализа порошковых проб – ДДП-спектрометр // *Материалы VII Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»*, Новосибирск, 2006. С. 67-69.
19. *Зарубин И.А., Лабусов В.А., Бокк Д.Н.* Оптимальная система освещения входной щели многоканальных спектрометров «Гранд» и «Экспресс» // *Материалы XII Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»*, Новосибирск, 2012. С. 100-104.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБОВ ВВОДА ПРОБ В ИСП С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИСП-АЭС АНАЛИЗА

А.И. Сапрыкин

ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3,
E-mail: saprykin@che.nsk.su

В качестве метода определения химического состава веществ атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) является одним из наиболее информативных и распространенных методов количественного химического анализа объектов различной природы. В 40-60 гг. прошлого века в АЭС активно использовали различные варианты дуговых и искровых источников возбуждения. Эти источники, главным достоинствами которых является универсальность (т.е. возможность выполнения анализа веществ в различном агрегатном состоянии), многоэлементность (до 50 элементов одновременно) и низкие пределы обнаружения (абсолютные $n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-9}$ г и относительные $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-5}$ %), сделали АЭС методом основным инструментом количественного химического анализа (КХА) металлов, сплавов и минерального сырья.

С 80-90 гг. доминирующим источником возбуждения в АЭС становится индуктивно связанная плазма (ИСП). Отсутствие электродов, широкий (6 - 8 порядков) линейный динамический диапазон, высокая температура (6000 - 8000 К) и, соответственно, 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) или и точных ($s_r = 0,05 - 0,01$) методов многоэлементного анализа растворов.

Главным недостатком ИСП-АЭС является необходимость перевода твердых образцов в растворы кислот и высокая степень разбавления (100 раз и более). Это существенно ограничивает аналитические возможности метода, особенно применительно к анализу высокочистых веществ, функциональных материалов и труднорастворимых геологических образцов. В докладе будут рассмотрены альтернативные способы пробоотбора и введения проб в ИСП: искровая и лазерная абляция, электротермическое испарение, которые позволяют реализовать прямой количественный анализ твердых образцов, исключая стадию химического растворения и разбавления, что позволяет значительно упростить пробоподготовку, исключить вероятность внесения загрязнений из реактивов и, в ряде случаев, существенно снизить пределы обнаружения элементов-примесей.

ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ДУГОВЫХ ПЛАЗМОТРОНОВ В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

С.Б. Заякина, Г.Н. Аношин

Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, Пр. Ак. Коптюга, 3.
E-mail: zayak@igm.nsc.ru

Для целей геохимии и исследований, связанных с различными проблемами *окружающей среды*, значительный интерес вызывают установки, позволяющие проводить *элементный анализ* непосредственно в твердой фазе. Для этих целей наиболее перспективными представляются дуговые двухструйные плазмотроны [1].

В статье рассматривается история создания и применения дуговых плазмотронов в аналитической практике.

Постоянно возрастающие требования к снижению пределов обнаружения атомно-эмиссионного спектрального анализа определили дальнейшее развитие новых источников, обеспечивающих высокую эффективность атомизации и возбуждения пробы [2]. При этом источник возбуждения атомов должен обладать следующими характеристиками:

1. Пространственно-временная стабильность параметров плазмы зоны возбуждения.
2. Возбуждение спектральных линий широкого круга определяемых элементов.
3. Независимость условий возбуждения (параметров плазмы) от состава пробы.
4. Высокая воспроизводимость анализа.
5. Низкие пределы обнаружения.

Особый интерес вызывают установки, позволяющие проводить элементный анализ непосредственно из твердофазных дисперсных образцов.

Распространенными источниками возбуждения спектров твердофазных проб являются различные типы дуг постоянного и переменного тока. Однако эти источники уже не могли удовлетворять растущим требованиям производства и научных исследований. Поэтому не прекращались исследования по созданию конкурентно способной модели плазмотронов.

По установившейся терминологии [3] под понятием «плазмотрон» подразумевается аппарат, предназначенный для получения низкотемпературной плазмы, т.е. газа, нагретого до температуры $(3\div 50)\times 10^3$ К. Интерес к использованию плазмотронов в различных отраслях техники обусловлен следующими характеристиками [4, 5]:

- большой концентрацией энергии в малом объеме плазмы;
- высокой скоростью протекания химических реакций, что позволяет создавать высокопроизводительные аппараты- реакторы;
- возможность стационарного нагрева газа до среднемассовых температур порядка 15×10^3 К при высоких давлениях;
- большой эффективностью преобразования электрической энергии в тепловую при достаточной простоте аппаратного оформления;
- надежностью и устойчивостью работы установки;
- возможностью нагрева практически любых газов: инертных, восстановительных, окислительных и их смесей;
- простотой автоматизации управления режимом работы плазмотрона.

Плазмотроны за счет перечисленных выше свойств привлекают к себе внимание главным образом возможностью создания совершенно новых высокотемпературных аппаратов для новых промышленных технологий, позволяющих осуществлять процессы с небывало большими скоростями, не протекающими в обычных условиях. Появился и интенсивно развивается новый раздел химии - химия высоких энергий.

Подробный обзор первых плазмотронов приведен в работе А. П. Тагильцева [6]. Первые дуговые плазмотроны для целей атомно-эмиссионного спектрального анализа были разработаны в 1959 г. независимо друг от друга Маргошисом и Скрибнером, Королевым и Вайнштейном. Плазмотроны предназначались для анализа растворов. Пределы обнаружения достаточно высокие 20-40 мкг/мл. Недостаток этих устройств – нестабильность плазменной струи, связанная с хаотическим перемещением катодного пятна. Были разработаны плазмотроны с газовой стабилизацией, со стабилизацией стенкой, факельные плазмотроны. В 1968г. Энгельштом В.С. и др. [7] разработан одноканальный ламинарный плазмотрон, который позволял анализировать растворы с пределами обнаружения 0.1-0.001 мкг/мл, а также аэрозвеси порошков с пределами обнаружения $n \times 10^{-3} - n \times 10^{-7} \%$.

Двухструйный плазмотрон предложен в 1970г. Валенте и Шренком [8], при анализе растворов пределы обнаружения составляли 0.4–0,002 мкг/мл. Несмотря на хорошие аналитические характеристики эта модель не нашла широкого практического применения из-за несовершенства конструкции в целом.

Фирмой SMI в 1977 запатентован разработанный Элиотом плазмотрон “Spectrajel II” [9], зона возбуждения которого имела температуру 5500К. Пределы обнаружения составляли $5 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-3}$ мкг/мл. Плазмотрон был прост в конструкции и надежен в работе, поэтому нашел практическое применение. Усовершенствованный плазмотрон “Spectrajel III” отличался от предыдущей модели повышенной пространственно-временной стабильностью зоны возбуждения, более длительным ресурсом работы и более низкими пределами обнаружения $1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-3}$ мкг/мл.

Благодаря опыту работы с мощным одноканальным плазмотроном Энгельшту с сотрудниками (Институт физики Киргизской АН, г. Бишкек) удалось развить идею Valente [8] и создать очень удачную модель плазмотрона ДГП-50 [10,11], с нерасходуемыми электродами. А. П. Тагильцевым предложена схема поджига дуги плазмотрона [12]. Температура зоны возбуждения составляла 8000К, что позволяло анализировать твердофазные дисперсные геологические пробы с пределами обнаружения для широкого круга элементов на уровне $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-6}$ масс. %

В институте физики Кыргызской национальной академии (г. Бишкек) и в настоящее время ведутся работы по модернизации дуговых двухструйных плазмотронов для спектроаналитических целей. Авторами [13, 14] предложен усовершенствованный вариант двухструйного плазмотрона и при этом продемонстрировано улучшение аналитических характеристик. В этой работе приводятся пределы обнаружения для 16 микропримесей, причем показано, что за счет усовершенствования конструкции плазмотрона пределы обнаружения на 1,5 порядка улучшены, по сравнению с таковыми в работе [10].

Применение плазмотрона новой конструкции [15] и системы регистрации МАЭС, а также модернизация спектрографа существенно расширяют информативность атомно-эмиссионного спектрального метода анализа.

Литература

1. *Заякина С. Б. и Аношин Г. Н.* Дуговой двухструйный плазмотрон в аналитической спектрометрии. // Lambert Academic Publishing, Saarbrücken (Германия) (2013) 261с. ISBN 978-3-659-48938-9
2. *Аношин Г. Н., Заякина С. Б.* Современный атомно-эмиссионный спектральный анализ в геологии и геохимии: учебное пособие // Новосибир. гос. ун-т, ИГМ СО РАН: Новосибирск, 2012(дополн. тираж). 200 с. Допущено УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлению подготовки 020700 Геология
3. *М.Ф. Жуков, И.М. Засыпкин, А.Н. Тимошевский и др.* Низкотемпературная плазма. // Т.17. Электродуговые генераторы термической плазмы - Новосибирск: Наука. Сиб. предп. РАН, 1999. —712с.

4. Жуков М.Ф., Смоляков В.Я., Урюков Б.А. Электродуговые нагреватели газа (плазмотроны) //М.: Наука,1973. —232с.
5. Жуков М.Ф., Тимошевский А.Н., Ващенко С.П. и др. Плазмотроны. Исследования. Проблемы.//Новосибирск: изд-во СО РАН, 1995. —203 с.
6. Тагильцев А.П., Тагильцева Е.А. Дуговые плазмотроны для спектрального анализа. //Научные ведомости Белгородского государственного университета, серия физико-математических наук.№6(26). вып.12.2006. стр.122-135
7. Карих Ф.Г., Кобцов Г.А., Конавко Р.И. и др. Разработка плазматрона - спектроскопического источника света //Исследование электрической дуги и плазматрона- Фрунзе: Илим .1968. С.39-47
8. Valente S.F. and Schrenk W.G. The Design and Some emission Characteristics of Economical do Arc Plasma Jet excitation Source for Solution Analysis.//Appl.Spectrosc.1970.V.24.№2. P.197-205ю
9. Patent N 4.009.413(USA) Plasma Jet Ovice and Method of Operationg Same.Assignee: Spectra Metrics, Incorporated, Inventors W.G. Elliot, T.J. Karlinski, Patented Feb.22.1977
10. Энгельшт В.С., Урманбетов К.У., Жеенбаев Ж.Ж. Двухструйный плазматрон для спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1976. Т.42. №2.
11. Ж. Ж. Жеенбаев, В. С. Энгельшт. Двухструйный плазматрон // Фрунзе: «Илим». 1983. – 202 с.
12. А.С. СССР №791194 Устройство для зажигания дуг двухструйного плазматрона/В.С. Энгельшт, Р.И. Конавко, А.П. Тагильцев (Институт физики и математики АН Киргизской ССР) №2800674, приоритетот 24.06.1979.
13. Урманбетов К.У., Жеенбаев Ж.Ж., Таштанов Р.А. Усовершенствованный двухструйный плазматрон и его возможности в атомно-эмиссионном спектральном анализе// Аналитика и контроль 2005. —Т.9.— №1.—С.89-94.
14. Таштанов Р.А., Урманбетов К.У., Жеенбаев Ж.Ж. Оптимизация параметров усовершенствованного двухструйного плазматрона для анализа порошковых проб// Журнал аналитической химии — 2006. — Т.61. — №61. — С. 625-631
15. Патент № 2298889 Рос. Федерация.. Двухструйный дуговой плазматрон для атомно-эмиссионного спектрального анализа. /Герасимов В.А., Лабусов В.А., Саушкин М.С. (ООО «ВМК-Оптоэлектроника, Новосибирск)// Приоритет 17.02.2006. Бюллетень №13 от 10.05.2007г.

АППАРАТНАЯ ФУНКЦИЯ И РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИФРОВОГО СПЕКТРОГРАФА. ТЕОРИЯ И РЕАЛЬНОСТЬ

А.И. Дробышев, С.С. Савинов

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Кафедра аналитической химии
E-mail: drobyshevai@mail.ru

Аннотация

Приведены результаты экспериментальных исследований формы и ширины аппаратной функции, а также реальной разрешающей способности цифрового спектрографа, скомпонованного на базе полихроматора МФС-8 и фотодиодной линейки МАЭС, в зависимости от ширины его входной щели.

Введение

Современный этап развития спектрального приборостроения для оптической спектроскопии примечателен разработками и применением полупроводниковых многоканальных детекторов излучения [1-3], в частности, так называемых фотодиодных линеек. Эти устройства, установленные в спектрограф вместо фотографической пластинки или в полихроматор вместо выходных щелей и фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), в комплекте с компьютером и соответствующим программным обеспечением (ПО) позволяют совместить достоинства фотографического способа регистрации изображения некоторой области спектра, то есть фотоспектрографии, и фотоэлектрического способа фотометрирования спектральных линий, молекулярных полос и фонового излучения. Поскольку в спектральных приборах, оснащенных или модернизированных фотодиодными линейками, передача изображения спектра в память компьютера, а также дальнейшая обработка спектральной информации осуществляются на основе цифровых технологий, то такие приборы являются, по сути, цифровыми спектрографами.

Важным достоинством цифровых спектрографов является существенное сокращение времени, необходимого для обработки спектральной информации после окончания экспозиции спектра. Обычно это время составляет не более 5 с. По этой причине цифровые спектрографы нашли широкое применение на промышленных предприятиях для выполнения рутинного атомно-эмиссионного спектрального анализа различных материалов [4-6]. При этом, зачастую, используются ранее разработанные спектроаналитические методики, которые регламентируют не только режим работы источника возбуждения спектра и время его экспозиции, но и ширину входной щели спектрографа. Следует отметить, что от последней зависит форма и ширина аппаратной функции, а также светосила, т.е. такие характеристики, которые во многом определяют возможность применения того или иного прибора для решения конкретных задач не только аналитической, но и в целом оптической спектроскопии.

Экспериментальная часть

В связи с этим, нами было проведено экспериментальное исследование зависимости от ширины входной щели вышеназванных характеристик цифрового спектрографа, который был скомпонован на основе полихроматора МФС-8 (вогнутая дифракционная решетка 1800 штр/мм) и МАЭС с фотодиодными элементами (пикселями) шириной 12,5 мкм и высотой 1

мм. Управление работой линейки и обработка спектральной информации осуществлялась ПО "Атом 3.2" [7]. Для возбуждения спектра использовался маломощный дуговой разряд переменного тока (6 А) между вольфрамовыми электродами.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены три контура спектральной линии W 289,825 нм, которые были зарегистрированы при разной ширине входной щели спектрографа. Контуров линий аппроксимированы с помощью ПО "Атом" распределением Гаусса. Видно, что как при небольшой ширине входной щели, равной 10 мкм, так и при широких щелях 50 мкм и 80 мкм, существенно превышающих нормальную ширину щели 7,5 мкм, регистрируемая спектральная линия имеет колоколообразный контур с максимумом посередине. Такая форма АФ при большой ширине входной щели представляется неожиданной, поскольку не соответствует общепринятой теоретической модели, согласно которой при значительном увеличении ширины щели у спектральной линии вместо максимума должно появиться плато, являющееся проявлением прямоугольного инструментального контура геометрического изображения входной щели [8]. Очевидно, что этот факт свидетельствует о том, что даже при весьма широкой входной щели геометрический фактор формирования контура аппаратной функции цифрового спектрографа не является определяющим.

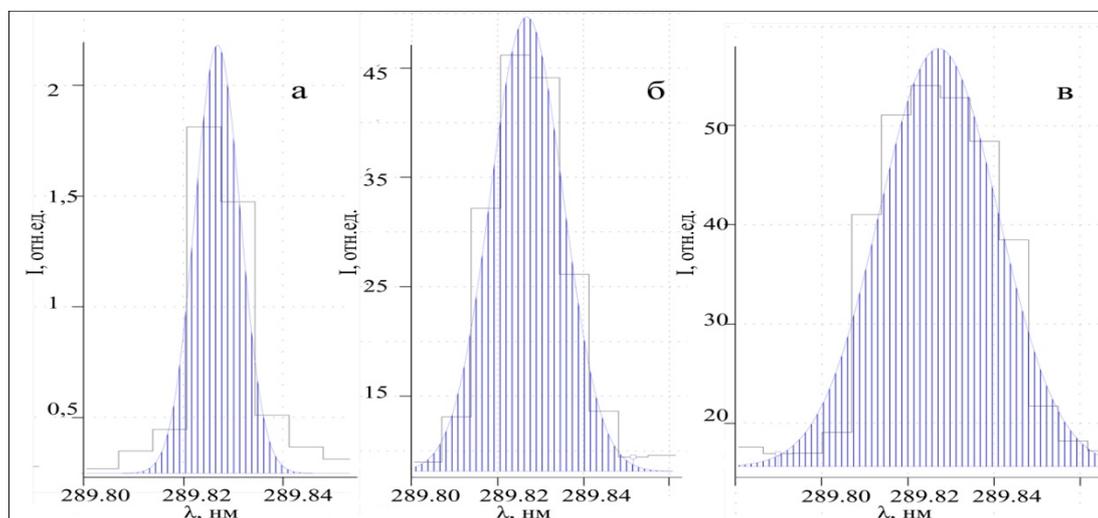


Рис. 1. Цифровые изображения линии W 289,825 нм при ширине входной щели 10 (а), 50 (б), 80 мкм (в) и аппроксимирующие их контуры Гаусса [15]

Кроме того, обращает на себя внимание заметное различие форм зарегистрированных и аппроксимирующих контуров при различных ширинах входной щели. При малых ширинах щели (рис. 1а) верхняя и средняя части цифрового изображения контура линии хорошо аппроксимируются функцией Гаусса, а нижняя часть имеет более широкий профиль по сравнению с ней. При большой ширине входной щели (рис. 1в) верхняя часть реального контура шире аппроксимирующей функции, а нижняя часть – несколько уже. Что касается средней ширины щели (от 30 до 50 мкм), то аппроксимация функцией Гаусса всех частей цифрового изображения контура спектральной линии весьма хорошая и аналогична рис. 1б. Это дает основание рекомендовать установку ширины входной щели в интервале 30 – 50 мкм в том случае, когда при расчете интенсивностей, применяется режим “учет вклада мешающих линий”, в котором используется аппроксимация контуров линий функцией Гаусса.

ПО "Атом 3.2" позволяет при установке соответствующей опции интерполировать зарегистрированный контур спектральной линии с последующим расчетом его реальной ширины на полувысоте [7]. На рис. 2 приведены результаты измерения ширины контуров более 20 спектральных линий дугового спектра вольфрама для девяти ширины входной щели

спектрографа в интервале от 3 до 100 мкм. Как видно из рис. 2, при увеличении ширины щели от 3 до 20 мкм ширина контура практически остается неизменной, а затем увеличивается, но при этом становится меньше ширины входной щели. В соответствии с общепринятой теорией спектральных приборов такой ход рассматриваемой зависимости является признаком когерентности освещения входной щели спектрального прибора [8,9].

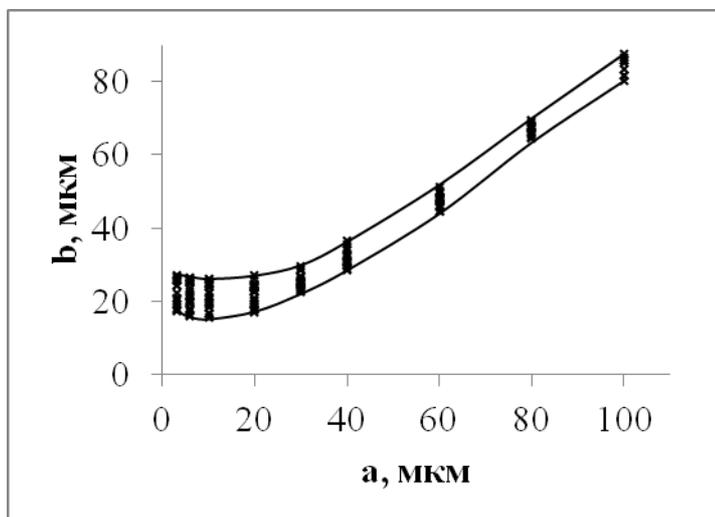


Рис. 2. Зависимость ширины b интерполирующих контуров от ширины a входной щели [15]

На рис. 3 приведены две теоретические зависимости ширины контура изображения спектральной линии b , соответствующие когерентному и некогерентному освещению входной щели спектрографа [8-10], и экспериментальная зависимость реальной ширины контура изображения спектральной линии (по средним значениям из рис. 2) от ширины входной щели a . По осям отложены относительные значения ширин, нормированных на наименьшую усредненную реальную ширину изображения спектральных линий $b_{\min} = 20$ мкм. Из сравнения кривых видно, что экспериментальная зависимость находится между теоретическими и, следовательно, может быть отнесена к случаю частично когерентного освещения входной щели спектрографа, возможность которого была предсказана академиком Д.С. Рождественским [11]. Следует отметить, что частично когерентное освещение щели некогерентным источником света теоретически обсуждалось на протяжении многих лет, но до сих пор не находило достаточно убедительного экспериментального подтверждения и поэтому считалось невозможным [12,13].

Наряду с экспериментальным исследованием реальной ширины изображений спектральных линий, нами была разработана методика прямого экспериментального определения реальной разрешающей способности (РРС) цифрового спектрографа с использованием спектральных линий вольфрама, расположенных в его спектре на близких, но различных расстояниях друг от друга. Для иллюстрации процедуры определения РРС на рис. 4 приведены две спектрограммы двух близко расположенных спектральных линий вольфрама $W\ 299,05$ нм и $W\ 299,07$ нм ($\Delta\lambda = 0,02$ нм), которые зарегистрированы спектрографом при ширинах входной щели 40 мкм (a) и 30 мкм (b), соответственно.

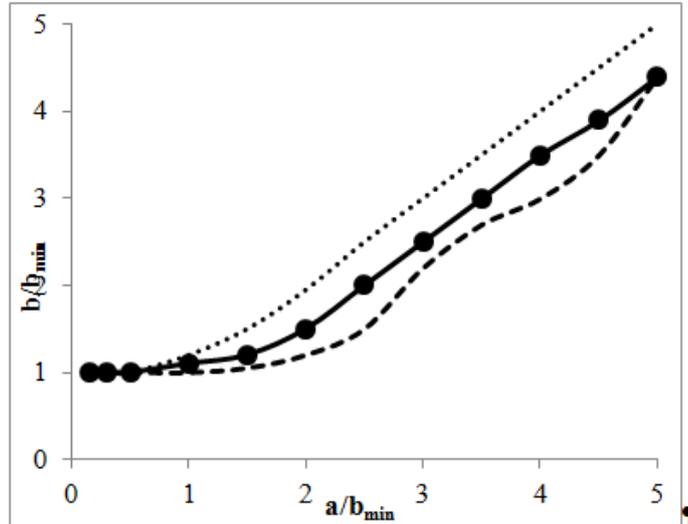


Рис.3. Экспериментальная (●) и теоретические зависимости ширины изображения b спектральных линий для когерентного (- - -) и некогерентного (••••) освещения входной щели спектрографа от ее ширины a

На первой цифровой спектрограмме спектральные линии не разрешаются, а на второй – наблюдается удовлетворительное разрешение линий с провалом интенсивности между ними более 20 %. Следовательно, РРС спектрографа, определяемая формулой $R = \lambda/\Delta\lambda$, реализуемая при ширине входной щели 30 мкм составляет не менее 14950.

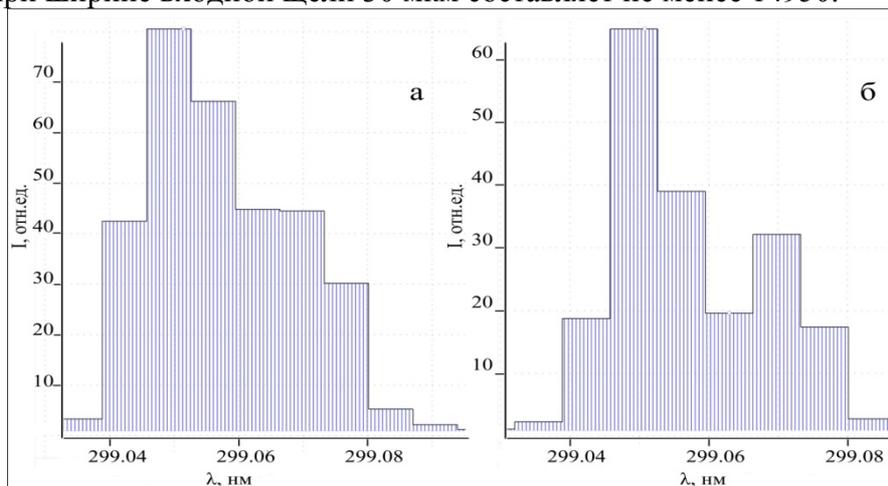


Рис. 4. Иллюстрация к методике определения РРС цифрового спектрографа [15]

Подобные пары спектральных линий, для которых известна разность их длин волн $\Delta\lambda$, и которые наблюдаются раздельно с провалом между максимумами около 20 % в соответствии с обобщенным критерием Рэля [8], использовались при определении РРС для различных ширин входной щели спектрографа. На основании полученных таким образом экспериментальных данных была построена зависимость РРС от ширины входной щели спектрографа, представленная на рис. 5.

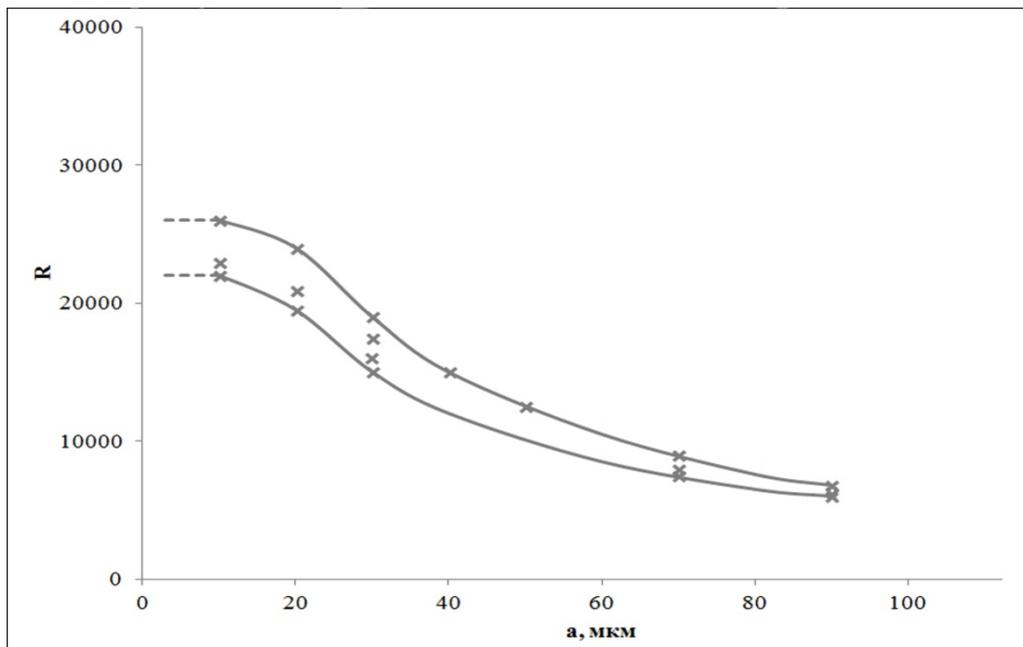


Рис. 5. Зависимость РРС от ширины входной щели спектрографа [15]

Следует отметить, что максимальное значение РРС цифрового спектрографа МФС–МАЭС было зарегистрировано при ширинах входной щели 3, 6 и 10 мкм и равнялось 26000. Это почти в 3 раза меньше теоретической разрешающей способности для рассматриваемого прибора, которая по критерию Рэля равна 72000. Спектрограммы разрешаемых двух спектральных линий ($\Delta\lambda=0,0116$ нм), полученные при указанных ширинах входной щели прибора, приведены на рис. 6.

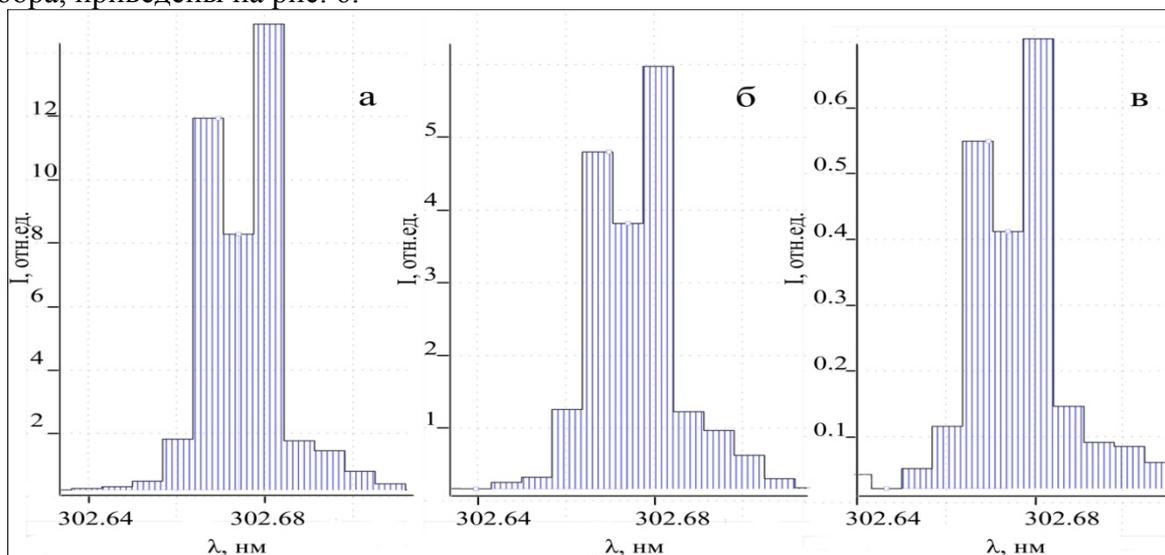


Рис. 6. Изображения спектральных линий W 302,6672 нм и W 302,6788 нм при ширине входной щели 10 мкм (а), 6 мкм (б) и 3 мкм (в) [15]

Полученные в работе экспериментальные данные о ширине АФ при малых ширинах входной щели согласуются с результатами работы [2], в которой измеренная для спектрографа МФС – МАЭС ширина контура изображения линии в области 300 нм составила 0,012 нм при ширине входной щели 15 мкм.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. Аппаратная функция цифрового спектрографа имеет колоколообразную форму при ширинах входной щели вплоть до 100 мкм.

2. Контур изображения спектральных линий хорошо аппроксимируется функцией Гаусса при ширинах входной щели от 30 до 60 мкм, которые рекомендуется устанавливать при использовании режима «учет вклада мешающих линий» для расчета аналитического сигнала.
3. Экспериментально установлен факт частично когерентного освещения входной щели спектрографа некогерентным источником света.
4. Разработана методика для экспериментального определения зависимости реальной разрешающей способности цифрового спектрографа от ширины входной щели.
5. Наибольшая реальная разрешающая способность цифрового спектрографа МФС-МАЭС при ширине входной щели не более 15 мкм и составляет 26000, что почти в 3 раза меньше его теоретической разрешающей способности, равной 72000.

Литература

1. Шелтакова И.Р., Гаранин В.Г., Лабусов В.А. Многоэлементные твердотельные детекторы и их использование в атомно-эмиссионном анализе (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 10. С.3-16.
2. Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Гаранин В.Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т.78. № 1. Часть II. С. 7–13.
3. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелтакова И.Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697-707.
4. Вернидуб О.Д., Ломакина Г.Е. Анализ материалов черной металлургии атомно-эмиссионным с ИСП методом с применением МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спец. вып. С. 54-57.
5. 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.
6. Кохановский А.Э. Применение анализатора МАЭС для идентификации марок резиновых смесей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1. Часть II. С. 98-100.
7. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семенов З.В., Шаталов И.Г., Панкратов С.В Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т.78. № 1. Часть II. С. 69 – 74.
8. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1976. 392 с.
9. Нагибина И.М., Прокофьев В.К. Спектральные приборы и техника спектроскопии / Под ред. Прокофьева В.К. М.-Л.: ГНТИМЛ, 1963. 272 с.
10. Mielenz K.D. Spectroscope slit images in partially coherent light //JOSA. 1967. V.57. P.66-75.
11. Рождественский Д.С. Когерентные и некогерентные лучи при образовании изображения в микроскопе //ЖЭТФ. 1940. Т.10. С. 305-330.
12. Roseler A. Die Apparatefunktion von Einfachmonochromatoren bei teilkoherenter Beleuchtung des Eintrittspaltes // Optik. 1968. Bd.27. S.179-191.
13. Толмачев Ю.А. Новые спектральные приборы. Принципы работы./Под ред. С.Э. Фриша. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1976. 128 с.
14. Пейсахсон И.В. Расчет аппаратных функций реальных спектральных приборов при частично когерентном освещении щели // Оптический журнал. 1997. Т. 64. С.87 – 89.
15. Дробышев А.И., Савинов С.С. Экспериментальное исследование аппаратной функции и разрешающей способности оптического цифрового спектрографа на базе полихроматора МФС // Оптический журнал. 2014. Т. 81. С. 44 – 52.

ПРИМЕНЕНИЕ МАЭС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СРЕД

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

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

ИГХ СО РАН более 40 лет занимается разработкой стандартных образцов (СО) состава природных и техногенных сред. Коллекция СО [1] ориентирована на обеспечение единства измерений в геоанализе. Образцы предназначены и используются для метрологической аттестации методик измерений различных аналитических методов; контроля точности результатов измерений содержаний элементов в пробах; для поверки (калибровки), градуировки средств измерений при условии соответствия их метрологических характеристик установленным критериям.

СО – это однородные по составу порошки, приготовленные при измельчении твёрдых природных веществ или техногенных продуктов, в которых аттестованы содержания (массовые доли) макро- и микроэлементов. Большинство СО аттестованы по процедуре межлабораторной аттестации (только два СО из коллекции – по процедуре приготовления). Технология подготовки материала и алгоритмы обработки аналитических данных при аттестации СО соответствуют национальной и международной нормативной документации. Требования к метрологическим характеристикам СО меняются с развитием аналитических методов и их оборудования, так как расширяется список и диапазоны содержаний одновременно определяемых элементов в различных по составу пробах, становятся более жёсткими требования к точности и правильности результатов.

Применение МАЭС в дуговом атомно-эмиссионном анализе (АЭА) существенно упростили выполнение исследований материала СО при оценивании неоднородности порошкового материала для различных навесок, представительной массы вещества при определении конкретных элементов, стабильности вещества при длительном хранении, для сличения различных СО между собой, и, конечно, для получения аттестационных данных.

В докладе приведены примеры эффективного использования АЭА для исследований на каждом из перечисленных этапов разработки и сопровождения типов СО различных по составу и генезису. Также выполнено сравнение возможностей дугового атомно-эмиссионного анализа с МАЭС и других аналитических методов (МС-ИСП, АЭС-ИСП, ААА, РФА и др.). Показаны преимущества АЭА с дуговым разрядом, как прямого метода, для получения аттестационных данных на примере классификации элементов в соответствии с качеством их определения в силикатных горных породах, предложенной в рамках Международной программы профессионального тестирования геоаналитических лабораторий – GeoPT [2].

Литература

1. Каталог стандартных образцов. Сайт ИГХ СО РАН. Электронный ресурс: <http://www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html> (Дата обращения 31.07.2014).
2. *Potts Ph.J., Webb P.C., Thompson M.* An assessment of performance in the routine analysis of silicate rocks based on an analysis of data submitted to the GeoPT Proficiency Testing Programme for geochemical laboratories (2001-2011) // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2013. vol. 37. P. 403-416.

О РАЗРАБОТКЕ МЕТОДИКИ СОВРЕМЕННОГО ПРИБЛИЖЁННО-КОЛИЧЕСТВЕННОГО ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА (ПКЭСА) ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Н.П. Баландина, М.Л. Захарова

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

Приближённо-количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ (ПКЭСА) до сих пор является одним из наиболее распространённых экспрессных методов многоэлементного анализа природных объектов различного происхождения: горные породы, руды, почвы, золы углей, растений и пр. Возможности этого метода и требования к нему изложены в работах и методических рекомендациях: Гершман Д.М. и Губанов В.А. [1], Юфа Б.Я. [2], Лонцих С.В., Недлер В.В. и др. [3]. Распространённость этого метода для решения многих практических и исследовательских геолого-геохимических задач объясняется сочетанием производительности, экспрессности и экономичности. По данным Методических рекомендаций [4] в годы расцвета геолого-геохимических работ в СССР (до 1992 года) примерно 95% проб анализировалось методами ПКЭСА. Этот метод позволяет выполнять комплексное определение в горных породах элементов-примесей, представляющих разные геохимические группы: литофилы – Li, Be, P, Sc, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, La, W, сидерофилы – Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, халькофилы – Cu, Zn, Ga, Ge, As, Ag, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi и др. Главная особенность ПКЭСА – при относительной экономичности возможно определять содержания более 40 химических элементов одновременно.

При анализе природных объектов аналитикам приходится учитывать такую специфику анализируемых проб, как большие вариации валового и минералогического состава. Общее наименование пород в сопровождающей описи чаще всего не даёт достаточной информации. Многообразие форм нахождения химических элементов, характерное для горных пород и других объектов окружающей среды, приводит к многим трудностям выполнения анализа, особенно когда необходимо проводить в каждой пробе одновременное определение порообразующих элементов и элементов-примесей в широком диапазоне содержаний: от кларков до десятков процентов. При этом выполнять главную задачу – обеспечить достоверность геохимической информации. Несмотря на это, ПКЭСА остаётся универсальным методом, востребованным благодаря простоте исполнения и большой информативности. Особенно этот метод эффективен, когда природная дисперсия содержаний химических элементов значительно превышает аналитическую. Природная дисперсия зависит от типа горных пород, масштаба проводимых работ, особенностей определяемых химических элементов и др. факторов. Если природная дисперсия существенно ниже аналитической, то необходимо применять другие, более точные методы анализа.

В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ традиционно развивались два основных метода ПКЭСА: испарение из канала угольных электродов и более производительный метод «просыпки». Интерпретация спектрограмм выполнялась визуальной интерполяцией по плотности почернения аналитических линий. Следует отметить, что визуальная интерполяция субъективна в любой модификации ПКЭСА: как способом появления и усиления аналитических линий, так и с применением многоступенчатых ослабителей. Качество анализа в значительной степени зависело от квалификации и опыта работы с природными объектами. Результаты ПКЭСА выдавались в виде ряда дискретных значений, каждое из которых выражает середину интервалов содержаний, равновеликих в логарифмическом масштабе. Число интервалов на один математический порядок обычно

принималось равным 8. Объективные ограничения визуальной расшифровки спектрограмм поставили предел в улучшении метрологических параметров ПКЭСА. Очевидно, что большая информативность метода полностью может реализоваться только при новом, гораздо лучше, уровне анализа. Без совершенно нового технологического решения дальнейшее развитие метода становилось невозможным.

Таким решением стало внедрение многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС на основе многокристальныхборок линеек фотодиодов. В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ такой анализатор был установлен на спектрограф со скрещенной дисперсией СТЭ-1 с дифракционной решеткой 600 штр/мм и кварцевой призмой. Спектральный диапазон 220 – 450 нм. Модернизации подлежала методика испарения из канала угольного электрода.

Методика предназначена для одновременного экспрессного определения содержаний 45 химических элементов в горных породах, почвах, золах торфов, донных отложений и в других объектах окружающей среды. Минимальная аналитическая навеска пробы – 40 мг. Перечень определяемых элементов и интервалы содержаний приведены в таблице 1.

В таблице 2 дан список применяемых аналитических линий. Как видно из таблицы, список содержит более 100 аналитических линий. При необходимости расширения диапазона определяемых содержаний этот архив пополняется. Для удобства работы аналитика линии каждого элемента группируются по увеличению чувствительности [5].

Для возбуждения спектра используется дуговой разряд, источником которого является дуговой генератор переменного тока ИВС-28. Размеры кратера электрода: внутренний диаметр – 3мм, глубина - 5мм, наружный диаметр затачивается “на конус”, длина обточенной части 7–8 мм, в такой электрод помещается около 40мг пробы. При заполнении электродов смесь уплотняется стальным стержнем. Верхний электрод затачивается как усеченный конус. Дуговой промежуток поддерживается постоянным в течение всей экспозиции до полного испарения пробы. В течение первых 5–7 секунд сила тока составляет 7 А, затем она повышается до 13.5–14 А. Через одну минуту ток доводится до 16.5 А. По истечении 2.5 минут от начала экспозиции сила тока повышается до 19 А. При этом режиме экспозиция длится до полного испарения вещества. Для горных пород общая продолжительность регистрации спектра составляет от 5 до 6 минут. Программа «Атом» обеспечивает синхронизацию запуска генератора и начало считывания и запоминания спектра.

Расчет содержаний химических элементов выполняется по градуировочным графикам вида $LgC - LgI$, где C – массовая доля определяемого элемента в образце, I – интенсивность излучения аналитической линии. Для построения градуировочных графиков использовались Государственные стандартные образцы состава горных пород и руд [6]. Они экспонировались 2-3 раза с интервалом 3-4 дня. Полученные графики сохранялись как «постоянные». За последние 3 года графики не изменялись. Для контроля стабильности всей системы каждый день в начале работы и по окончании экспонируются 2 «опорные» пробы с известными содержаниями химических элементов и доверительными интервалами. Результаты ежедневных определений должны попадать в доверительный интервал. В случае значимого расхождения работа останавливается до выяснения причины сбоя.

Таблица 1. Химические элементы и диапазоны определяемых содержаний

Определяемый элемент	Интервал определяемых содержаний, %	Определяемый элемент	Интервал определяемых содержаний, г/т
Кремний (SiO ₂)	0,01-50 %	Иттербий	0,5-100
Алюминий (Al ₂ O ₃)	0,001-30 %	Бериллий	0,5-300
Магний (MgO)	0,001-40 %	Литий	10-3000
		Дистилляция	10-100
Кальций (CaO)	0,01-20 %	Вольфрам	5-1000
Железо (Fe ₂ O ₃)	0,001-40 %	Молибден	0,5-10000
Калий (K ₂ O)	0,08-10 %	Олово	2-3000
		Дистилляция	2-80
Натрий (Na ₂ O)	0,01-10 %	Медь	0,5-80000
		Дистилляция	0,5-40
Фосфор (P ₂ O ₅)	0,05-20 %	Свинец	2-99000
		Дистилляция	2-90
Стронций (Sr)	0,01-10 %	Цинк	10-80000
		Дистилляция	10-500
Барий (Ba)	0,001-10 %	Кадмий	3-1000
		Дистилляция	3-50
Титан (TiO ₂)	0,001-20 %	Висмут	2-300
		Дистилляция	2-30
Марганец (MnO)	0,001-10 %	Серебро	0,03-1000
		Дистилляция	0,03-10
Ванадий	2-10000 г/т	Германий	2-100
Хром	0,5-30000 г/т	Дистилляция	2-30
		Галлий	2-300
Кобальт	1-1000 г/т	Дистилляция	2-40
		Мышьяк	30-80000
Никель	1-30000 г/т	Дистилляция	30-500
		Сурьма	20-80000
Цирконий	10-3000 г/т	Дистилляция	20-100
		Бор	5-10000
Ниобий	8-300 г/т	Уран	300-10000
Скандий	1-100 г/т	Торий	100-3000
Церий	10-1000 г/т	Тантал	100-1000
Лантан	10-1000 г/т	Телур	30-3000
Иттрий	1-1000 г/т		

Таблица 2. Аналитические линии

Элементы	Аналит. линии	Элементы	Аналит. линии	Элементы	Аналит. линии
Si	243.515	V	295.206	Li	274.131
Si	243.876	V	293.079	W	294.698
Si	257.715	Cr	425.433	W	289.645
Al	306.429	Cr	301.492	W	272,435
Al	305.467	Cr	302.434	Mo	281.615
Al	305.007	Cr	267.717	Mo	319.397
Mg	278.141	Co	345.351	Mo	315.816
Mg	279.077	Co	304.4	Mo	320.883
Mg	291.545	Co	228.615	Sn	317.503
Ca	315.886	Ni	341.476	Sn	283.999
Ca	299.731	Ni	305.081	Sn	303.412
Ca	272.164	Ni	310.155	Cu	327.395
Fe	301.618	Ni	299.259	Cu	324.753
Fe	234.811	Zr	339.198	Cu	282.437
Fe	301.898	Zr	327.305	Cu	261.836
Fe	243.974	Zr	343.053	Cu	303.610
K	404.720	Zr	272.261	Cu	301.083
K	404.414	Zr	257.139	Pb	283.305
Na	330.236	Hf	313.472	Pb	266.315
Na	330.297	Nb	316.34	Pb	261.417
P	255.326	Nb	319.498	Zn	334.557
P	255.491	Nb	295.088	Zn	334.501
P	253.398	Sc	255.235	Cd	326.105
P	213.618	Sc	335.372	Cd	228.802
Sr	346.445	Sc	424.682	Bi	306.772
Sr	293.183	Ce	320.171	Bi	298.903
Ba	230.424	Ce	306.301	Ag	328.068
Ba	233.526	La	433.374	Ag	338.289
Ba	234.759	La	333.749	Ga	294.363
Ti	334.940	Y	332.787	Ga	294.417
Ti	264.662	Y	437.493	Tl	276.787
Ti	264.109	Yb	328.937	As	286.044
Ti	293.353	Yb	289.138	As	278.022
Ti	255.599	U	424.166	As	234.984
Mn	293.305	Th	259.704	Sb	259.807
Mn	304.457	Th	310.829	Sb	326.751
Mn	307.026	Be	234.861	Ge	303.906
Mn	259.294	Be	332.134	Ge	265.117
V	310.228	Be	313.042	Te	238.578
V	311.837	Li	323.264	B	249.677
				B	249.772

Следует отметить, что программный пакет «Атом» гибкий, универсальный и удобный для работы спектроскописта. Он позволяет легко управлять аналитическим процессом, что особенно важно при анализе сложных по составу проб. Визуализация контура аналитической линии и её окрестностей с одновременным представлением градуировочного графика исключительно полезны. Например, для уточнения точки измерения фона и анализа неучтённых наложений. Изучение кинетики испарения различных элементов принесло более полное понимание сложности процессов, происходящих в кратере электрода при экспонировании проб горных пород различного состава. Это позволило обеспечить объективность выбора параметров анализа для достижения максимально возможных значений по чувствительности определений и воспроизводимости. На рисунке 1 представлена кинетика испарения таких труднолетучих элементов, как цирконий, иттрий, иттербий, лантан, ниобий в трёх типах проб. Гранит и алевролит истёрты в одинаковых условиях по стандартной методике на дисковом истирателе ЛДИ-65. Основная фракция с размером зерна менее 71 мкм (200 меш) составляет не менее 93%. Тонкодосперная фракция (ТДФ) отобрана методом воздушной классификации из рыхлых отложений на классификаторе «ГОЛЬФ» (Изготовитель ЗАО «Центр прикладной механохимии «ГЕФЕСТ», Россия). Основная фракция (не менее 90 %) имеет размер зерен менее 10 мкм. (ТДФ применяется для нового метода геохимических исследований). Определение гранулометрического состава производилось на лазерном гранулометре «Микросайзер-201» (Изготовитель-ООО «ВА ИНСТАЛТ», Россия).

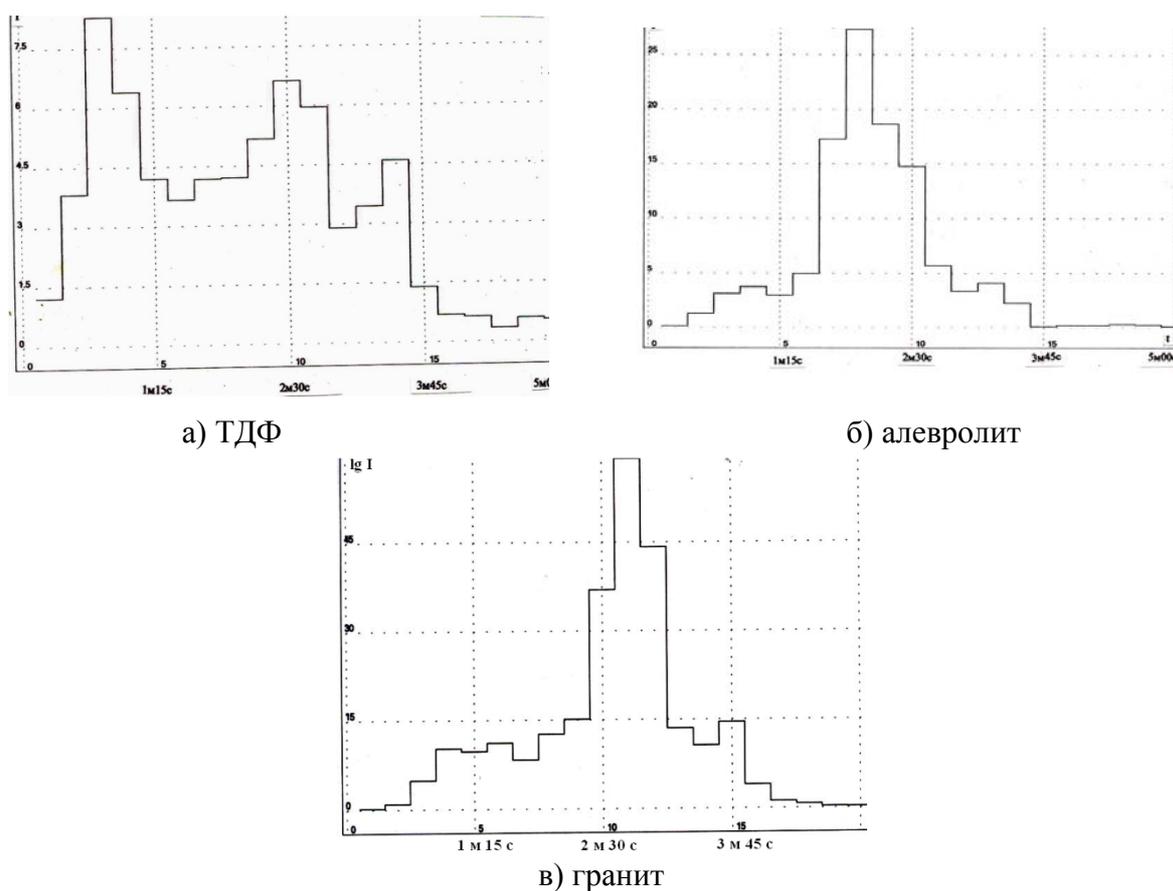


Рис. 1. Кинетика испарения иттрия, иттербия, циркония, лантана, ниобия.

Гистограммы наглядно демонстрируют, что испарение типичных труднолетучих элементов происходит в различной динамике. Эта информация позволила уточнить режим тока для проб разного состава и тем достичь низких пределов определения.

Многообразие возможных сочетаний породообразующих элементов, значительное различие в минеральных формах вхождения элементов значительно изменяют динамику испарения. На рисунке 2 представлена кривая испарения меди ($\text{Cu } 327.395$) в сланце и андезите.

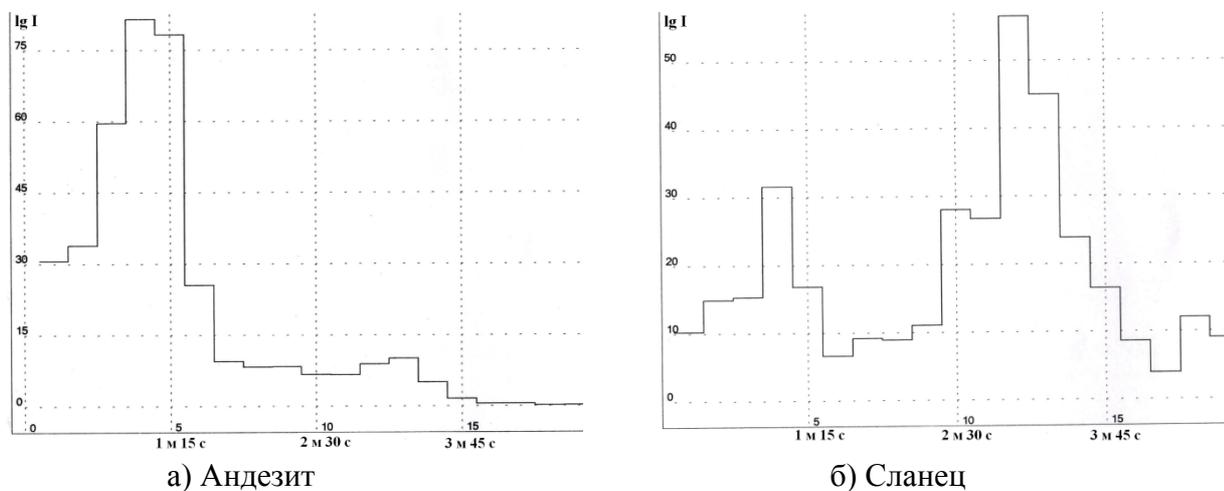
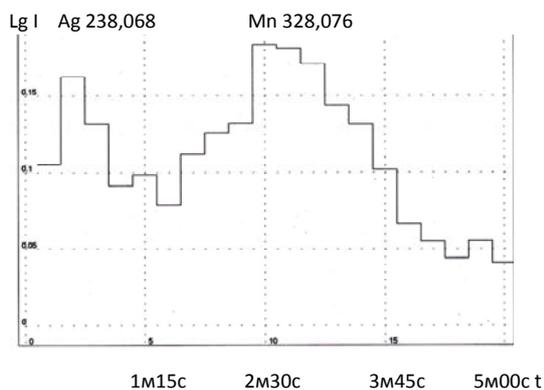


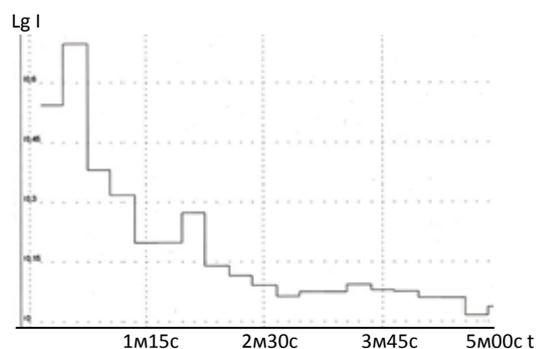
Рис. 2. Кинетика испарения меди в пробах разного состава

В таком случае фракционное испарение вещества является причиной больших систематических погрешностей. Только интегральная интенсивность за время полного испарения элемента может быть аналитическим параметром. Для снижения влияния трудноконтролируемых факторов и уменьшения систематических погрешностей необходимо строго соблюдать все меры по стабилизации условий испарения: размеры кратера электрода, межэлектродный промежуток, сила тока в определённые интервалы экспозиции, полнота испарения пробы.

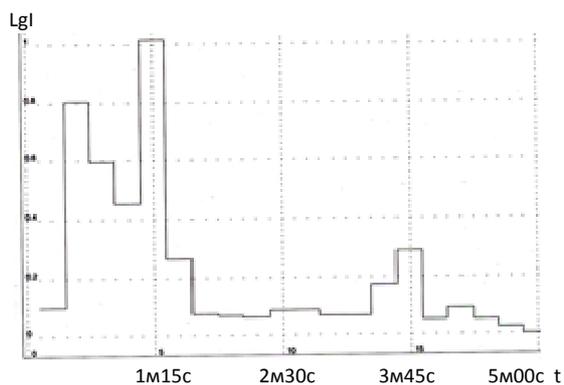
При разработке методики особое внимание уделялось возможности регистрировать легколетучие элементы в начальной стадии экспонирования пробы, применяя инструмент программы «Дистилляция». Опыт показал, что рационально выполнять определение фоновых содержаний легколетучих элементов по графикам с дистилляцией, а повышенные содержания по графикам, соответствующим интегральной интенсивности от начала экспозиции до полного испарения пробы, так как за время дистилляции не всегда происходит полный выход элемента из расплава. Это хорошо демонстрирует рисунок 3. Фоновые содержания серебра испаряются в начальной стадии экспозиции практически одинаково из проб разного валового и минералогического состава: ТДФ рыхлых отложений (Рис.3б) и андезита (Рис. 3в). Для содержаний серебра более 10 г/т только интегральная интенсивность даст правильный результат (Рис. 3г). Аналогичная оценка диапазона применимости дистилляции производилась для всех легколетучих элементов. Применение дистилляции также помогает справиться с мешающими элементами, отличающимися по летучести. Пример: рисунок 3а - разделение по времени возбуждения линии $\text{Ag } 328, 068 \text{ нм}$ и линии $\text{Mn } 328,076 \text{ нм}$. Особенно эффективно такое разделение по времени в случае низкого содержания определяемого элемента с интенсивной помехой. Корректное определение времени дистилляции по кинетике испарения в пробах разного состава позволяет избежать грубых ошибок анализа и результаты определений легколетучих элементов получаются с хорошей правильностью и воспроизводимостью.



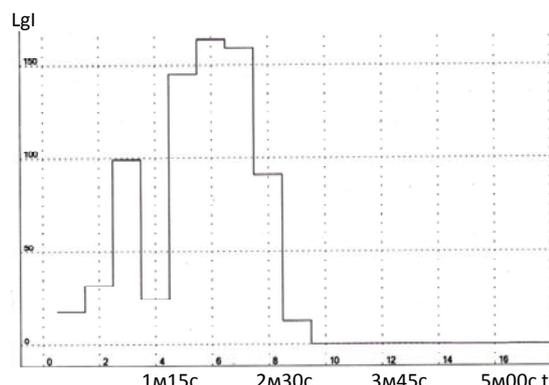
а). Кинетика испарения серебра (0,1г/т) ТДФ.



б). Кинетика испарения серебра (0,1г/т) ТДФ.



в). Кинетика испарения серебра(0,03г/т) гиалоандезита.



г). Кинетика испарения серебра (17г/т) руды.

Рис. 3. Кинетика испарения серебра в пробах разного состава (Ag 328,068 нм)

При выполнении прямого (без буферирования) многоэлементного анализа геохимических проб приходится признавать, что влияние состава является причиной больших систематических погрешностей. Выполняя ПКЭСА больших партий геохимических проб практически нет возможности для каждого типа пород подбирать идентичные по валовому и минералогическому составу градуировочные образцы. Однако, возможности программного пакета «Атом» позволили снизить степень этого влияния. Во-первых, корректный учёт фона с возможностью индивидуальных настроек. Во-вторых, для линий с наложениями вводятся коэффициенты, учитывающие мешающее влияние. В-третьих, возможность проводить анализ по нескольким линиям для каждого химического элемента. Благодаря этому улучшились градуировочные характеристики, сузился размах точек, наклон графика определился более чётко. В результате мы получили возможность применить метод «постоянного графика» для широкого диапазона состава пород: анализируемые пробы должны содержать не более 30% оксида магния, 30% оксида алюминия, 20% оксида кальция. В этот диапазон попадает достаточно большой список горных пород. На рисунке 4 представлены результаты анализа титана, ванадия, хрома, бария в ГСО различного состава в течение нескольких лет. Расшифровка ГСО дана в таблице 3.

Архитектура программы "Атом" позволила легко преобразовать результаты определений в формат Excel для окончательной обработки. В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ разработана подпрограмма передачи результатов анализа в СУКАР ЦЛ (Система управления качеством аналитических работ ЦЛ).

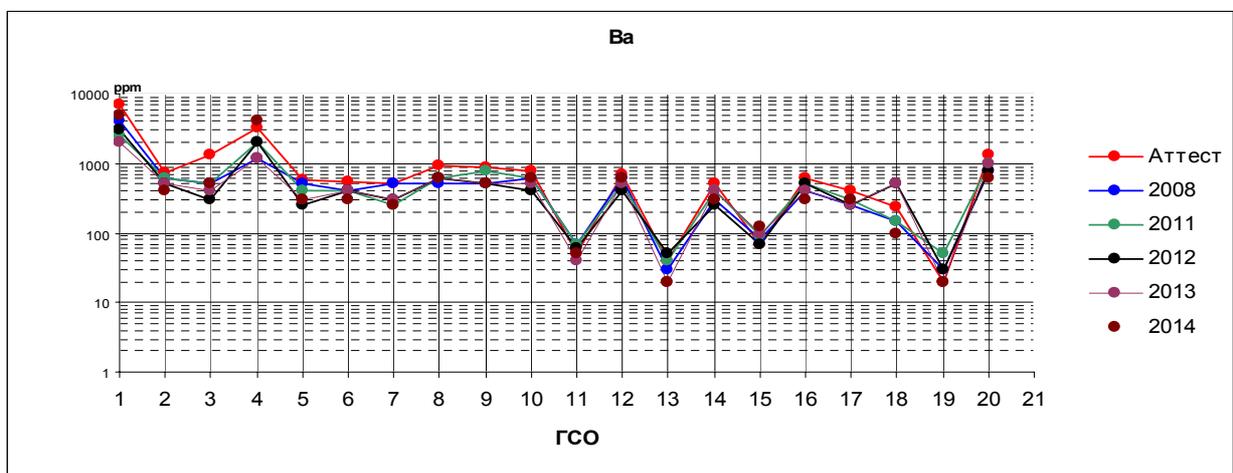
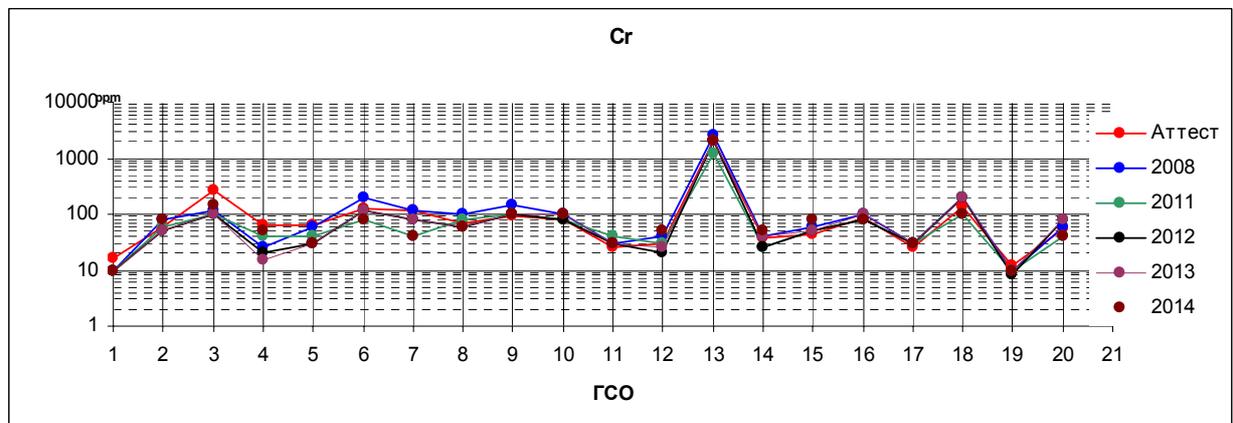
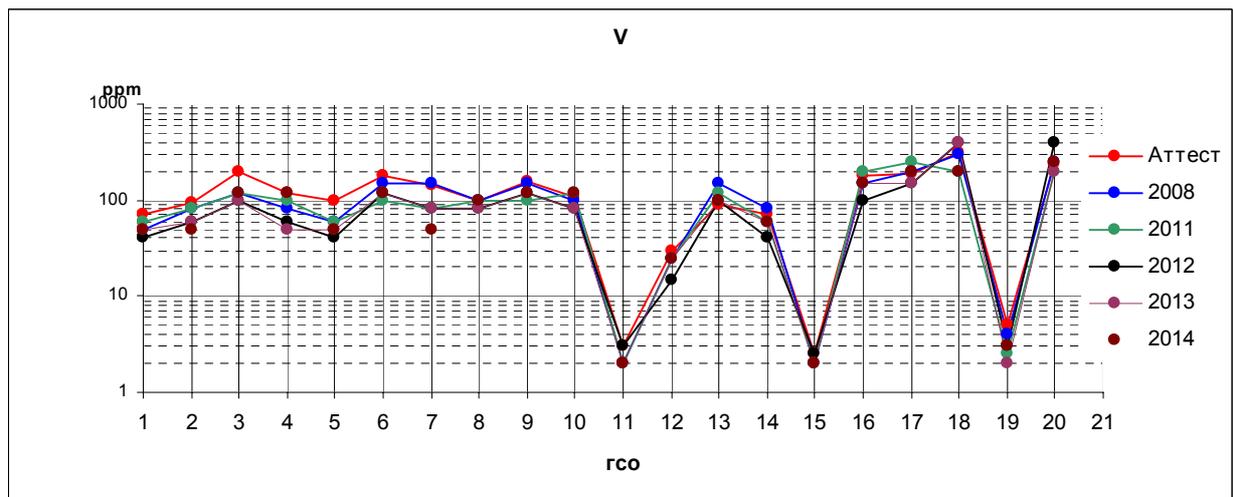
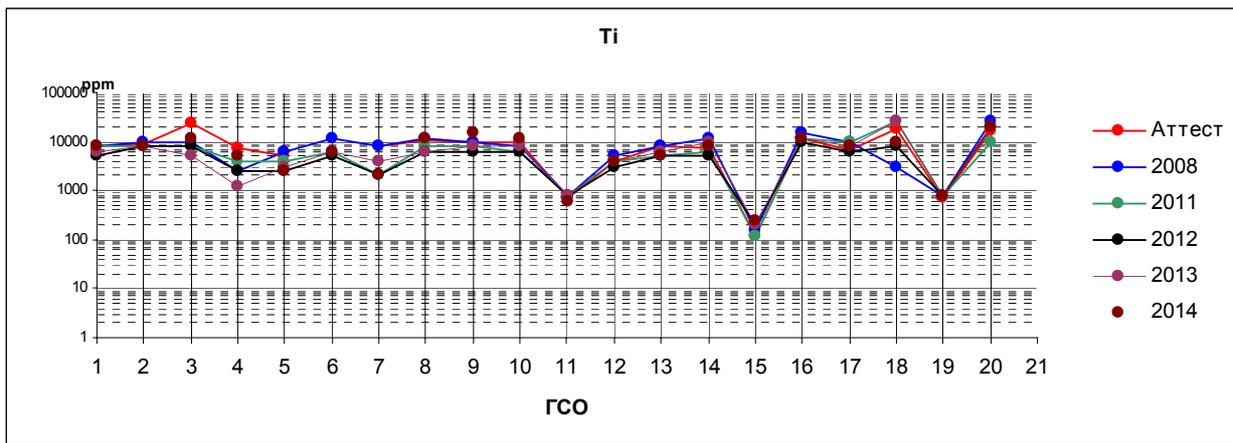


Рис. 4. Результаты определений в стандартных образцах состава

Таблица 3. Перечень стандартных образцов

поряд. №	НАИМЕНОВАНИЕ СО	ИНДЕКС	НОМЕР ПО ГОСРЕЕСТРУ
1	Святоносит	ССв-1	6104-91
2	Кварцевый диорит	СКД-1	6103-91
3	Ил вулканический	ООПЕ201	5369-9
4	Глина терригенная	ООПЕ101	5368-90
5	Ил карб. (ООКО 303)	СГХ-1	3131-85
6	Ил терриг.(ООКО 301)	СГХ-3	3132-85
7	Алюмосил.	СГХМ-2	3484-86
8	Сланец мет.	ССЛ	3191-85
9	Алевролит ГПОС 101	СА-1	СТ СЭВ 811-80
10	Глин.сланец	ТВ	СТ СЭВ 2301-80
11	Трахиориолит	ДВТ	4323-88
12	Риодацит	ДВР	4321-88
13	Меймечит	ДВМ	4317-88
14	Дацит	ДВД	4320-88
15	Гранит	ДВГ	4322-88
16	Базальт	ДВБ	4318-88
17	Гиалоандезит	ДВА	4319-88
18	Трапп	СТ-1А	519-841
19	Гранит	СГ-1А	520-841
20	Габбро	СГД-1А	521-841

В процессе работы установлено, что чем лучше отработана методика, тем существенней влияние качества пробоподготовки, особенно для методов, оперирующих навеской менее 50 мг. На участке пробоподготовки Центральной лаборатории ВСЕГЕИ дробление и истирание выполняется в соответствии со Стандартом отрасли ОСТ 41-08-249-12 [7]. Для истирания применяются дисковые истиратели ЛДИ-65 с дисками из карбида кремния. В случае недостаточно тонкого истирания в пробе могут оставаться отдельные более крупные зёрна акцессорных минералов повышенной твёрдости. В основном, пробы независимо от твёрдости истираются достаточно тонко («до пудры») – не менее 93-95% массы пробы составляет фракция с размером зерна менее 71 мкм. По ОСТ 41-08-249-12 не менее 85% от общей массы истёртой пробы должна состоять из пудры с размером зёрен менее 71 мкм. Нами установлено, в пробах, истёртых с допуском содержания крупной фракции (зёрна крупнее 71 мкм) около 15% присутствуют зёрна различных минералов размером до 200 мкм. Такие отдельные неравномерно распределённые зёрна приводят к ухудшению воспроизводимости анализа, а иногда к «промахам» результатов отдельных групп элементов в зависимости от минерального состава крупной фракции. В связи с этим, в лаборатории налажен гранулометрический контроль всех порошковых проб, поступающих на анализ (3-5% от общего количества проб). Для этого используется лазерный анализатор размеров частиц «Микросайзер-201».

В результате комплексного подхода к модернизации классического ПКЭСА получен чрезвычайно эффективный метод с двукратным увеличением производительности по сравнению с фотографической регистрацией. Достоверное определение содержаний заменило достаточно субъективную визуальную расшифровку спектров. 15 химических

элементов: барий, титан, марганец, ванадий, хром, кобальт, никель, цирконий, бериллий, медь, свинец, цинк, серебро, галлий, бор – аттесованы по IV категории.

Благодаря тому, что в настоящее время шаг размещения фотодиодов (12,5 мкм) соизмерим с размером зерна мелкозернистой фотоэмульсии (спектрографическая тип ПФС-01) практически сохранилась разрешающая способность. Динамический диапазон – не менее четырёх порядков величины интенсивности – и спектральная адаптация [8] позволили получить рабочий диапазон для каждой аналитической линии значительно шире по сравнению с фотоэмульсией. Это имеет особое значение для спектральной области 210 – 280 нм, где располагается много аналитических линий без наложений и спектральных помех. Внедрение анализатора МАЭС раскрыло новые возможности для дугового атомно-эмиссионного анализа. Результатом стало значительное снижение погрешностей определения содержаний химических элементов, что обеспечило успешное применение аналитического комплекса для анализа горных пород и других объектов окружающей среды. В настоящее время модернизированный метод ПКЭСА рекомендован к применению для геолого-съёмочных работ [9].

Литература

1. Полуколичественный спектральный анализ при региональных геохимических исследованиях: Методические рекомендации. Сост. Гершман Д.М., Губанов В.А. Л., ВСЕГЕИ Мингео СССР, 1981.
2. Юфа Б.Я. Метрологическое обеспечение качества аналитических работ при региональных геохимических исследованиях. Методические рекомендации. Л. ВСЕГЕИ, 1979.
3. Лонцих С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. Л., "Недра", 1969
4. Полуколичественный спектральный анализ при региональных геохимических исследованиях. Методические рекомендации. Л., ВСЕГЕИ, 1981.
5. Арнаутов Н.В., Глухова Н.М., Яковлева Н.А. Приближённый количественный спектральный анализ природных объектов. Новосибирск, "Наука", 1987.
6. Арнаутов Н.В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Методические рекомендации. АН СССР Сибирское отделение, Новосибирск, 1990.
7. ОСТ 41-08-249-12 Управление качеством аналитических работ. Подготовка проб и организация выполнения исследований химического состава минерального сырья. М., 2012.
8. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелтакова И.Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 7. С. 697-707.
9. Требования к организации, проведению и конечным результатам геолого-съёмочных работ, завершившихся созданием Геолкарты-200 (2-е издание). СПб, ВСЕГЕИ. 2014.

ПРИМЕНЕНИЕ УСТАНОВКИ «ПОТОК»-МАЭС ООО «ВМК-ОПТОЭЛЕКТРОНИКА» ПРИ ПОИСКОВЫХ РАБОТАХ НА ЗОЛОТО В БАЙКАЛЬСКОМ ФИЛИАЛЕ «СОСНОВГЕОЛОГИЯ»

М.С. Малюгин, Л.В. Гребинская

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

Аннотация

Рассмотрено применение оборудования ООО "ВМК-Оптоэлектроника" для анализа горных пород и золотосодержащих руд, а так же руд цветных металлов в Байкальском филиале «Сосновгеология» Федерального Государственного Унитарного Геологического Предприятия «Урангеологоразведка» при поисковых работах на золото. Показаны преимущества его использования в сравнении с классическим приближенно-количественным атомно-эмиссионным анализом (спектрозолотометрия) с визуальной интерпретацией спектра. Выбраны наборы аналитических линий для определения золота, обеспечивающие удовлетворительное качество результатов, соответствующее требованиям отраслевых инструктивных документов, проведена оценка метрологических характеристик методики анализа в соответствии с действующими отраслевыми требованиями, предъявляемыми при разработке методик количественного химического анализа.

Приближенно-количественный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа на золото с предварительным концентрированием является основным при поисково-разведочных работах. С учетом многолетнего опыта его применения с фотографической регистрацией спектра по способу просыпки, ЦАЛ проводит работы по переводу методики спектрального окончания применительно к установке для спектрального анализа "ВМК-Оптоэлектроника" "Поток" – МАЭС для СТЭ-1.

Ранее нами были показаны преимущества применения МАЭС для автоматизации многоэлементного дугового атомно-эмиссионного анализа. При этом необходимо принимать во внимание, что на стадии поисково-оценочных геологоразведочных работ требования к точности, характеризующей результаты определения элементов не так высоки, как при геохимических исследованиях [1, 2]. Основное значение имеет высокая производительность работ. За основу при определении золота в горных породах нами взята методика полуколичественного химико-спектрального его определения, разработанная одним из авторов в ЦАЛ БФ «Сосновгеология» в 1987 году.

Сущность методики заключается в следующем: переведении металла (в данном случае золота) из порошковой пробы в раствор царской водкой, сорбционном концентрировании золота на кремнийорганический сорбент ПСТМ-3Т и атомно-эмиссионном анализе по способу просыпки в дуговой разряд на установке «Поток» с регистрацией спектра с помощью МАЭС, производства «ВМК-Оптоэлектроника».

Преимущества ПСТМ-3Т по сравнению с традиционно используемым в СЗМ активированным углем и рядом других полимерных и органических сорбентов следующие: Удобная форма (после озоления представляет сыпучий продукт, состоящий из диоксида кремния), Высокая селективность (50 000 кратные количества сопутствующих элементов не оказывают влияния на сорбцию), Большая емкость (0.7 г золота на 1 г сорбента), Сорбция проводится из растворов любых кислот и их смесей, в любых концентрациях, кроме фтористоводородной.

Испарение золота и возбуждение его спектра выполняется в дуге переменного тока частотой 100Гц, при силе тока – 21А и времени – 22с. Регистрация спектров проводится после обжига в течение 7с, с целью исключения заражения от материала предыдущей анализируемой пробы. Накопление информации о спектре проводится в течение последующих 14с. После 20 – 30 минут работы корректируется темновой ток линеек.

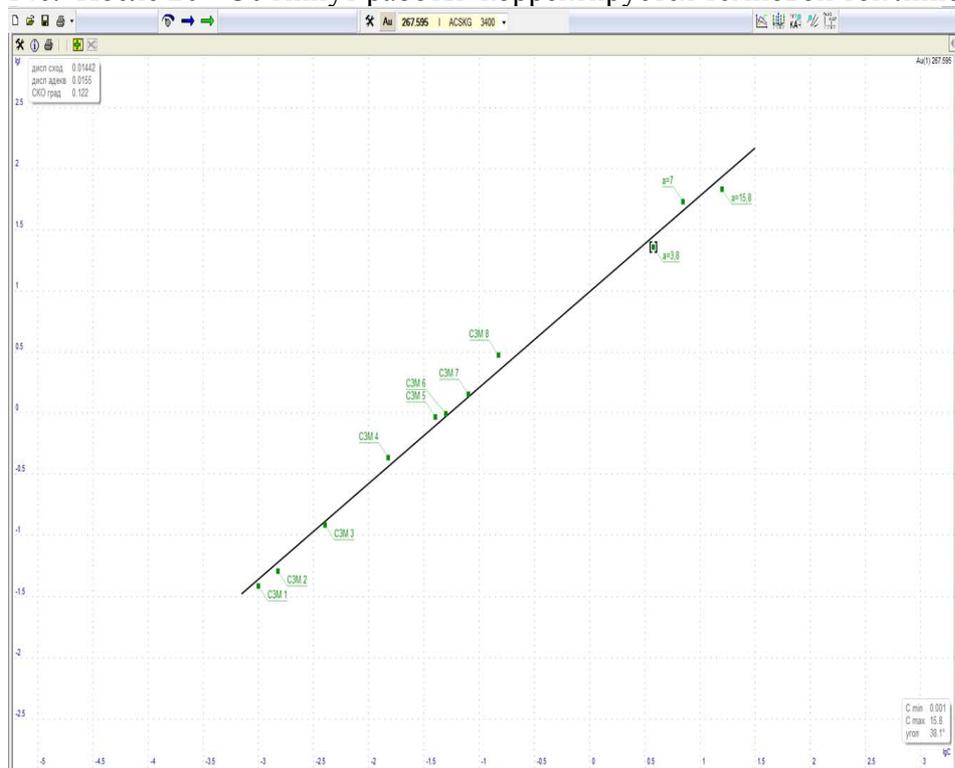


Рис. 1. Градуировочный график определения Au.

В качестве примера на рис. 1 приведен градуировочный график для определения золота в горных породах и рудах. Как следует из графика, стандартные образцы различного состава хорошо ложатся на одну прямую. Этот факт делает возможным определение элементов по единым градуировочным графикам в отличающихся по составу пробах.

Таблица 1. Оценка значимости систематического расхождения результатов определения золота по классам содержаний.

диапазон измерений	критерий знаков		отн. систем. расхождение	среднее квадратическое отклонение разностей	критерий Стьюдента		по критерию "ничтожной погрешности"	оценка значимости систематического расхождения
	+	-			$t_{расч.}$	$t_{табл.}$		
0,0010-0,0019	8	8	-2,5	0,00036	0,41	2,12	0,214≤0,33	незначимо
0,0020-0,0049	6	10	-1,2	0,00091	0,16	2,12	0,128≤0,33	незначимо
0,0050-0,0099	9	7	-0,5	0,00151	0,08	2,12	0,072≤0,33	незначимо
0,010-0,019	10	6	1,4	0,00367	0,21	2,12	0,219≤0,33	незначимо
0,020-0,049	9	7	0,7	0,01093	0,09	2,12	0,115≤0,33	незначимо
0,050-0,099	7	9	1,7	0,00954	0,47	2,12	0,255≤0,33	незначимо
0,10-0,19	8	8	-1,8	0,02816	0,36	2,12	0,278≤0,33	незначимо
0,20-0,49	9	7	-2,2	0,03304	1,06	2,12	0,333≤0,33	незначимо
0,50-0,99	7	9	-1	0,05495	0,55	2,12	0,153≤0,33	незначимо
1,0-1,9	10	6	1,8	0,28635	0,35	2,12	0,277≤0,33	незначимо
2,0-4,9	9	7	0,4	0,50183	0,11	2,12	0,054≤0,33	незначимо

В соответствии с действующими в отрасли инструктивными документами - ОСТ-41-08-214-04 и ОСТ-41-08-265-04, определяющими требования к методикам, при их разработке и процедуру оценки качества результатов анализа, вычислялись: внутрилабораторная прецизионность, значимость систематического расхождения при внутрилабораторном контроле качества, запас точности, оценивалась категория анализа. В таблице 1. для примера приведены результаты оценки значимости систематического расхождения результатов определения золота в различных классах его содержания.

В таблице 2. Приведены результаты расчетов запаса точности при определении золота и категория анализа в соответствии с требованиями НСАМ.

Таблица 2. Запас точности и категория анализа при определении золота по классам содержаний.

элемент	диапазон измерений г/т	количество проб	среднее квадратическое отклонение относительной погрешности		запас точности Z	категория анализа
			допустимое (III кат.)	фактическое		
			Au	0,0010-0,0019		
	0,0020-0,0049	16	9	28	0,3	V
	0,0050-0,0099	16	6,5	22	0,3	V
	0,010-0,019	16	6,5	27	0,2	V
	0,020-0,049	16	6,5	33	0,2	V
	0,050-0,099	16	6,5	14	0,5	IV
	0,10-0,19	16	6,5	20	0,3	V
	0,20-0,49	16	6,5	8	0,8	IV
	0,50-0,99	16	6,5	7	0,9	IV
	1,0-1,9	16	6,5	21	0,3	V
	2,0-4,9	16	6,5	14	0,5	IV

Выводы

Оборудование, выпускаемое "ВМК-Оптоэлектроника" с коммерческой программой "Атом", вполне соответствует требованиям, предъявляемым к качеству аналитических исследований в геологической отрасли, и может использоваться при определении золота в поисковых пробах. Преимущества его по сравнению с фотографическим способом очевидны. Оно обеспечивает более высокую производительность работ, объективность получаемых результатов за счет исключения ряда субъективных факторов, присущих классическому способу с фотографической регистрацией спектра.

Метрологические характеристики разработанной методики анализа, оцененные в соответствии с отраслевыми инструктивными документами, удовлетворяют требованиям, предъявляемым при поисково-разведочных работах, и сопоставимы с аналогичными для классического способа. По запасу точности методика укладывается в те же 4, 5 категории по классификации НСАМ.

Литература

1. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Васильев И.Л. Применение МАЭС для автоматизации дугового атомно-эмиссионного анализа // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. №2. С.150-156.
2. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 14-24.

ПОВЫШЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ АЭС АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

А.В. Шаверина, А.Р. Цыганкова, А.И. Сапрыкин

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

E-mail: anastasia.shaverina@yandex.ru, saprykin@niic.nsc.ru

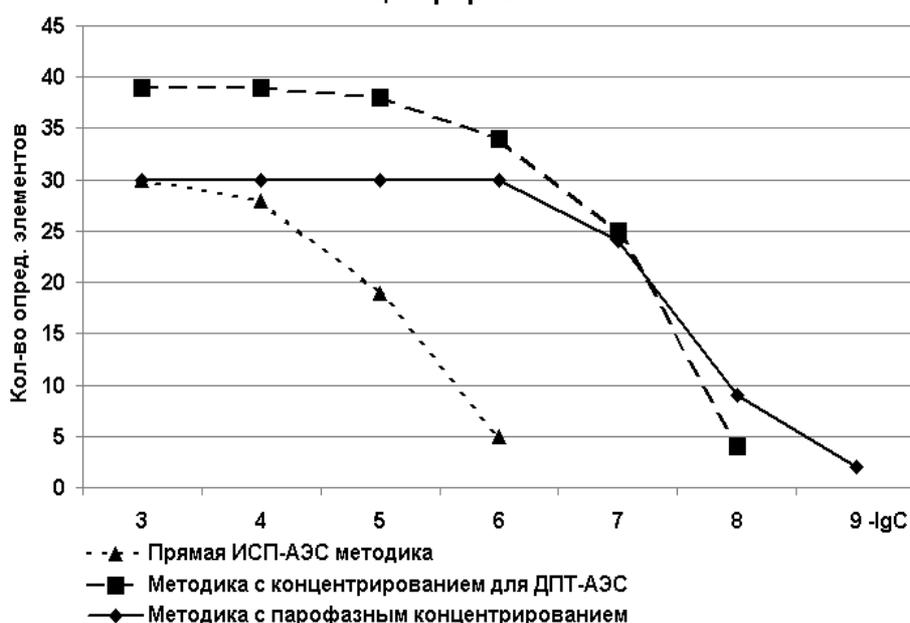
Методы количественного химического анализа (КХА) высокочистых веществ и функциональных материалов должны обеспечивать определение максимального числа элементов-примесей с минимальными пределами обнаружения. Эффективным приемом повышения информативности АЭС анализа является разработка комбинированных методик, включающих стадию предварительного концентрированием микропримесей с отделением матричного элементов в виде летучего соединений. В настоящей работе на примере анализа кремния проведено сравнение информативности трех методик КХА.

1. Инструментальная (прямая) методика анализа кремния с возбуждением в индуктивно-связанной плазме (ИСП-АЭС) позволяет определять 29 элементов с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-4}$ - $n \cdot 10^{-6}$ % мас.

2. Комбинированная методика АЭС анализа с возбуждением в дуге постоянного тока (ДПТ-АЭС-МАЭС) включает отгонку кремния в виде его тетрафторида на графитовом порошке. Методика позволяет определять 39 элементов с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-7}$ % мас.

3. Предложена высокочувствительная методика ИСП-АЭС анализа кремния с парофазным вскрытием и отгонкой основы в микроволновой печи. В процессе концентрирования образец не контактирует с реактивами, т. к. реакция происходит за счет взаимодействия поверхности образца с парами кислот внутри автоклава специальной конструкции при контролируемом давлении и температуре. Разработанная методика позволяет определять до 30 элементов с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-8}$ % мас.

**Сравнение информативности предложенных методик
с концентрированием**



ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ НАРУШЕНИЯ ЛОКАЛЬНОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЗОНЕ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУИ ДУГОВОГО АРГОНОВОГО ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА

А.С. Черевко

Институт почвоведения и агрохимии СО РАН
630099, Новосибирск, ул. Советская, 18,
E-mail: cherevko@issa.nsc.ru

Аннотация

Измерены заселённости энергетических уровней для 25 атомных и 26 ионных спектральных линий железа в аналитической зоне плазменной струи дугового аргонового двухструйного плазмотрона. Показано, что Саха-Больцмановское равновесие существует между высоковозбуждёнными атомными уровнями и основным состоянием иона. Нейтральные основные и низкоэнергетичные (< 4.0 эВ) уровни атома железа однако не находятся в Саха-Больцмановском равновесии с этими уровнями. Результаты исследования рассмотрены в рамках **частично равновесного (чЛТР) ионизирующего** механизма возбуждения аналита.

Введение

В настоящее время наиболее популярными источниками возбуждения спектров в атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) являются индуктивно-связанная плазма (ICP) и плазмы, генерируемые дуговыми аргоновыми трёхструйным (DCP) и двухструйным (ДДП) плазмотронами. ICP и DCP это зарубежные источники света, которые по понятным причинам у нас доступны далеко не каждой аналитической лаборатории. В отечественной аналитической практике используются два варианта ДДП. Это плазмотрон, разработанный ещё в 70-х годах В.С.Энгельштом и Ж. Жеенбаевым в Институте физики и математики Киргизской А.Н. и в дальнейшем усовершенствованный А.П. Тагильцевым, и так называемый «**новый**» плазмотрон конструкции ООО «ВМК – Оптоэлектроники». В «новом» ДДП система питания выполнена на основе современной твёрдотельной элементной базы, величина тока и расход рабочего газа регулируются с помощью компьютера, имеется автоматическая подача пробы. По своим аналитическим возможностям и метрологическим характеристикам ДДП не уступает ICP и DCP. В то же время ДДП благодаря специфичной конструкции и высокой мощности (5-10кВт) выгодно отличается от ICP и DCP способностью одновременного определения большого числа элементов не только в растворах, но и непосредственно в порошкообразных пробах. АЭС с ДДП в ряде лабораторий России успешно используется для многоэлементного анализа природных объектов, таких как горные породы, руды, минералы, почвы, материалы растительного и животного происхождения, например, [1- 5].

Успех плазменных источников света в аналитической практике обусловлен высокой стабильностью плазменного потока, низкими пределами обнаружения, слабыми матричными помехами и широким диапазоном линейности градуировочных графиков. Эти привлекательные особенности плазмотронов способны обеспечить высокое качество и надёжность аналитических определений при грамотном использовании отработанных методик и умении обнаруживать и учитывать появление дополнительных помех при изменении химического состава пробы. Для управления аналитическим процессом в

источниках света необходимо понимание фундаментальных аспектов, характеризующих плазму. Исследование фундаментальных основ спектроскопии с плазменными струями представляется важным по ряду причин и, прежде всего, в свете выявления преобладающих плазменных процессов, поиска путей воздействия на них, возможности интерпретации наблюдаемых аналитических закономерностей и в целом определения направления, по которому необходимо двигаться для усовершенствования аналитических возможностей метода. К базисным понятиям атомно-эмиссионной спектроскопии относится представление о локальном термическом равновесии (ЛТР), подразумевающее, что термическое равновесие имеет место только в некотором объёме плазмы, т.е. локально, и в некоторый момент времени. Хорошо известно, что ЛТР соблюдается в дуговом разряде в воздухе. Плазменные струи, работающие в атмосфере аргона, могут быть неравновесными. Имеются многочисленные публикации (в основном в зарубежной литературе 70 – 90х годов), где активно дискутируются вопросы механизма возбуждения аналита в ICP и DCP. Общеизвестно мнение о нарушении ЛТР в этих источниках света, но незначительном. Это малое нарушение ЛТР, однако, приводит к аномальному соотношению ион-атомной эмиссии (по сравнению с равновесной системой) и создаёт принципиальную основу для благоприятных аналитических свойств ICP и DCP. Показано, что высокая интенсивность ионной эмиссии по сравнению с атомной и значительное ослабление ионизационных помех в этих источниках света связано с увеличением роли радиационных процессов в плазме и участием в процессе ионизации и возбуждения аналита не только электронов, но и возбуждённых и ионизированных атомов аргона. Гораздо менее изучено ЛТР состояние плазмы, генерируемой ДДП. Мы располагаем пока единичными публикациями, затрагивающими данный вопрос. О них будет сказано ниже. Поскольку наша работа посвящена исследованию степени нарушения ЛТР в аналитической зоне плазменной струи ДДП, остановимся коротко на концепции ЛТР.

Термическое равновесие плазмы, признаки её нарушения.

В равновесной плазме имеет место принцип детального баланса для всех процессов, связанных с изменением энергии. Каждый прямой процесс возбуждения и ионизации атомов в такой плазме уравнивается обратным процессом – девозбуждения и ионной рекомбинации. Отклонение от ЛТР происходит по причине нарушения этого детального баланса. Считается, что все равновесные процессы в плазме являются следствием соударительных процессов (главным образом с участием электронов), а все радиационные процессы вносят в её общую энергетическую систему настолько незначительный вклад, что ими можно пренебречь. При этом соблюдается равновесие возбуждённых уровней (включая ионный основной уровень) с нейтральным основным уровнем через уравнение Больцмана:

$$n_i/n_j = (g_i/g_j) \exp [-(E_i - E_j)/kT_e] \quad (1)$$

Равновесие между возбуждёнными уровнями (включая нейтральный основной уровень) и ионным основным уровнем описывается уравнением Саха:

$$S(T_e, E_i) = n_e n^+/n_i = (2g^+/g_i) (2\pi m k T_e / h^2)^{3/2} \exp [-(E^+ - E_i)/kT_e] \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) буквенные обозначения имеют следующие значения: n_e - электронная концентрация; n^+ - концентрация основного состояния иона; n_i , n_j - концентрация атомов (или ионов) в состоянии i , j ; g_i , g_j - статистические веса уровней i , j ; g^+ - статистический вес ионного основного уровня; E_i , E_j - энергия возбуждения уровней i , j ; E^+ - энергия ионизации атомного основного уровня; T_e - электронная температура; m - масса электрона; h - постоянная Планка; k - постоянная Больцмана.

Общеизвестно, что при равновесных условиях возбуждения спектров Больцмановская кривая зависимости заселённости возбуждённых уровней от энергии представляет собой прямую линию с единым наклоном к оси энергий, пропорциональным $(-1/kT)$ и одинаковым как для атомов, так и для ионов. Наклон прямой линии указывает на единое значение температуры для всех энергетических уровней. ЛТР состояние плазмы схематично отражено на рисунке 1 сплошными кривыми 1 и 1*. На этом рисунке: E^+ и E^{++} – первая и вторая

ионизационные энергии соответственно, n_1/g_1 – основное состояние атомной заселённости, n_1^+/g_1^+ – основное состояние ионной заселённости, n_∞/g_∞ – некий фиктивный уровень на грани ионизационного предела. Данный уровень можно вычислить из уравнения Саха, заменив E_i на E^+ :

$$n_\infty/g_\infty = (n_e/2) (n^+/g^+) (h^2/2\pi mkT_e)^{3/2} \quad (3)$$

Из этого уравнения вытекает, что заселённость уровней, близких к ионизационному пределу, пропорциональна $T_e^{-3/2}$ и, следовательно, слабо зависит от электронной температуры. Поэтому данные уровни остаются связанными с электронной и ионной плотностями через уравнение (3), даже если имеет место отклонение от ЛТР. Заселённость более низких уровней, когда $E^+ - E_i \gg kT_e$, включают очень чувствительный к электронной температуре экспоненциальный множитель. В неравновесной плазме эти уровни могут оторваться от Больцмановской кривой 1 и трансформироваться в кривые 2 или 3 (рис. 1) с соответствующим изменением температуры. При этом кривая зависимости заселённости уровней от энергии становится нелинейной. Различают два предельных состояния неравновесной плазмы: **ионизирующее и рекомбинирующее**. Плазма определяется как ионизирующая, когда её энергетический баланс благоприятен для ионного производства. В рекомбинирующей плазме активизированы рекомбинационные процессы, а процессы ионизации протекают слабо. Ясно, что в неравновесной ионизирующей плазме наблюдается избыток основных состояний атомов относительно той атомной заселённости, которая предусматривается ЛТР системой. В рекомбинирующей плазме основные состояния атомов недозаселены. Рисунок 1 показывает, что кривые 2 и 3 сливаются с кривой 1 при приближении к ионизационному пределу. Это означает, что высоковозбуждённые атомные уровни и основное состояние иона уравновешены с окружающим электронным газом. Заселённость этих уровней становится близкой к ЛТР значению. Нейтральные основные уровни и низкоэнергетичные атомные уровни, однако, не находятся в Саха равновесии с этими уровнями. Энергетический уровень, при котором «стартует» отклонение от ЛТР называют «**термальным пределом**». Описанное поведение плазмы демонстрирует часто встречаемое и (как показано в многочисленных публикациях) присущее аргоновым плазмам ICP и DCP **частичное** отклонение от ЛТР (**чЛТР**).

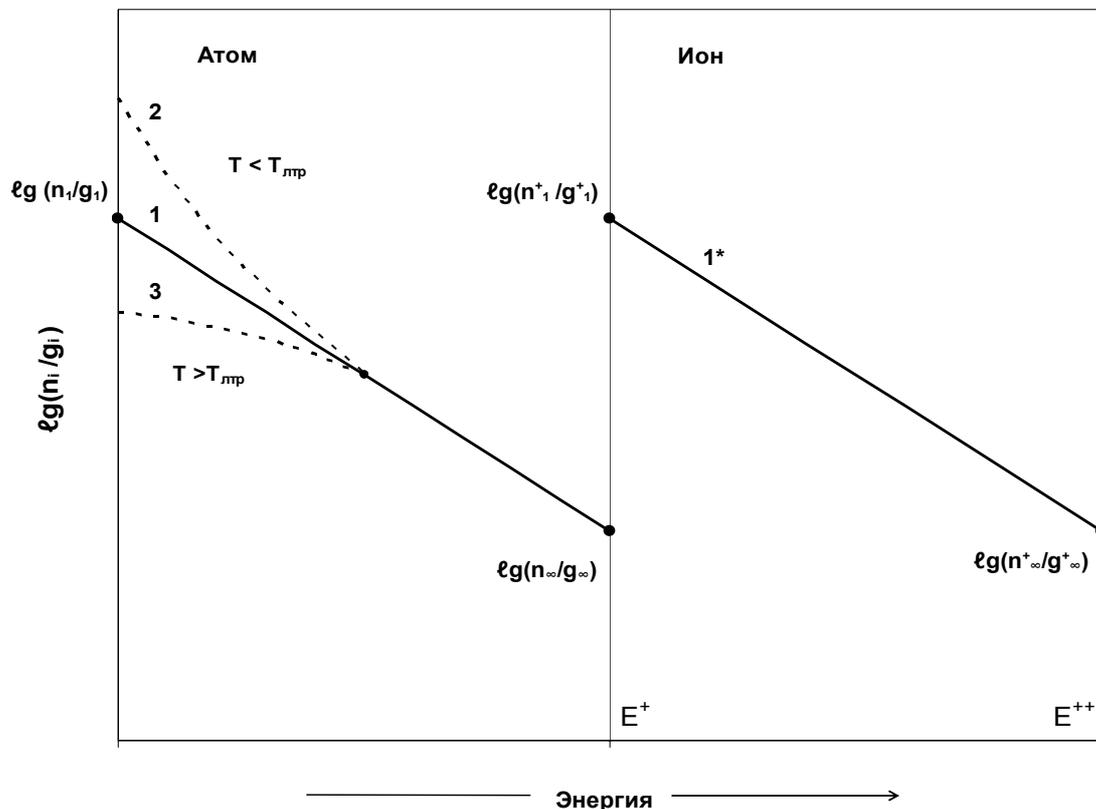


Рис. 1. Схематический график распределения заселённостей энергетических уровней $\lg(n_i/g_i)$: кривые 1 и 1* представляют ЛТР заселённости, кривая 2 – ионизирующую плазму, кривая 3 – рекомбинирующую плазму

В настоящей работе проведена оценка степени отклонения **аналитической зоны** плазменной струи ДДП от ЛТР при заданном (оптимальном для аналитических целей) режиме работы плазменного генератора. Использовали традиционный способ, основанный на проверке выполнения Саха-Больцмановского распределения возбуждённых состояний атомов и ионов по отношению к основному. Для этого измеряли заселённости энергетических уровней, соответствующие 25 атомным и 26 ионным линиям железа (см.таблицу).

Используемое оборудование и условия возбуждения спектров.

Проводилась фотоэлектрическая регистрация спектров с помощью спектрометра PGS-2 (дифракционная решёткой 900 штр/мм.), оснащённого многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС в комплекте с программным обеспечением «Атом 3.3» (фирма «ВМК-Отоэлектроника», г. Новосибирск). Данный аналитический комплекс позволил нам осуществить одновременную регистрацию всех выбранных спектральных линий железа и надёжно установить их интенсивность с учётом фона в диапазоне длин волн, указанных в таблице.

Определение неравновесного состояния плазменного потока ДДП на различных его высотах, а также зависимости степени неравновесности плазмы от оперативных условий работы плазмотрона не входило в задачу настоящего исследования. Акцент был поставлен на одну из аналитических зон плазменной струи, расположенную после слияния струй, и оптимальный режим работы плазменного генератора при использовании этой зоны. Таким образом, опыты проводили при следующих условиях: сила тока 80А, расход плазмообразующего газа 3.0 л/мин, расход газа, транспортирующего порошок в струю плазмы, 1.0 л/мин, аналитическая зона плазмы расположена на расстоянии ~ 10 мм от точки слияния струй. За точку слияния струй принимали место области слияния струй с максимальной величиной континуума. Это испытанные на практике «компромиссные условия» работы исследуемого плазмотрона при многоэлементном анализе порошковых проб [5,6]. Они обеспечивают ламинарный режим течения потока плазмы, равномерное запыление плазмы твёрдым аэрозолем, незначительные боковые потери вводимого порошка и оптимальные условия атомизации и возбуждения спектров, когда формируется максимальный аналитический сигнал и имеет место минимум спектральных и матричных помех.

В струю плазмы вводили тонкодисперсный очищенный кварц с примесью железа. Критерием выбора концентрации железа и его спектральных линий было: 1) диапазон энергий возбуждения Fe I и Fe II линий должен быть как можно более широк, 2) отсутствие спектральных помех, 3) возможность одновременной регистрации всех выбранных линий, 4) интенсивности всех линий должны находиться в области «нормальных почернений», обеспечивающих величину отношения сигнала к фону в пределах прямолинейного участка аналитического графика.

Все экспериментальные данные усредняли по результатам 3 – 5 измерений. Относительное стандартное отклонение интенсивности каждой рассматриваемой спектральной линии спектральной линии не превышало 0.10 – 0.12.

Результаты исследования.

Как было отмечено во введении, изученность фундаментальных основ плазмы ДДП очень слабая. В какой мере плазму ДДП можно описать в понятиях ЛТР? Как аномальное поведение ионной эмиссии по отношению к атомной и отсутствие значительных матричных помех соотнести с процессами возбуждения – девозбуждения, ионизации – рекомбинации? Ответ на эти вопросы важен как для понимания механизма возбуждения спектров в ДДП, так и в практическом (аналитическом) отношении. В настоящее время можно назвать всего несколько публикаций, посвящённых данному вопросу. Определено [7], что температура возбуждения атомов цинка существенно выше температуры тяжёлых частиц, приблизительно

найденной по вращательной структуре молекулярного иона азота. В работах [8, 9] представлены результаты исследования, демонстрирующие выполнение Саха-Больцмановского распределения атомов и ионов железа и хрома в основном потоке плазменной струи ДДП в диапазоне энергий 4,5-15 эВ. Однако в области энергии 15-16 эВ, близкой к энергии ионизации атома аргона, отмечено увеличение заселённости ионных уровней относительно равновесного состояния. Отклонение этих уровней от ЛТР распределения авторы объясняют явлением нерезонансной перезарядки:



О возможном существовании данного пенингового процесса в плазме ДДП при определённых условиях было показано и нами в работе [10]. В другой аналитической зоне плазменной струи ДДП, расположенной до слияния струй, также установлено Больцмановское распределение атомов железа по возбуждённым уровням в диапазоне энергий 3.9 – 7.0 эВ, но отмечается различие атомных и ионных эффективных температур возбуждения [2]. Эти же авторы допускают возбуждение атомов, энергия ионизации которых больше 8эВ, через пенинговую ионизацию с метастабильным атомом аргона с последующей рекомбинацией с электроном [11].

Это всё, что известно о нарушении ЛТР в струе плазмы, генерируемой ДДП. Заметим особо, что в работах [2,8,9] не была изучена важная область энергий $E < (3.9 - 4)$ эВ. В наших исследованиях мы фактически повторили эксперимент, описанный в работах [8,9]. Однако увеличили в 2.5 раза число рассматриваемых атомных и ионных линий железа, расширили их диапазон энергий возбуждения (главным образом до более низких значений) и использовали самые последние (и наиболее точные) значения вероятностей переходов [12]. Как будет показано ниже, это позволило получить принципиально новые результаты.

Интенсивность эмиссии спектральной линии для перехода $i \rightarrow j$ можно представить в виде [13,14]:

$$I_{ij} = (A_{ij} hc / 4\pi \lambda_{ij}) n_i \quad (5)$$

Комбинация уравнения (5) и уравнения Больцмана приводит к известному для

I_{ij} выражению:

$$I_{ij} = [hg_i A_{ij} / Z_{ij} \lambda_{ij}] N \exp(-E_i / kT). \quad (6)$$

В этих уравнениях λ_{ij} и A_{ij} – длина волны и вероятность рассматриваемого перехода соответственно, N и n_i – концентрация нормальных и возбуждённых атомов (ионов) соответственно, T – температура возбуждения, Z_{ij} – сумма по состояниям, остальные буквенные обозначения имеют обычные значения. Из уравнения (6) вытекает, что при равновесных условиях кривая зависимости $\lg(I_{ij} \lambda_{ij} / g_i A_{ij})$ от энергии возбуждения рассматриваемого уровня E_i должна быть прямой линией с наклоном $(- 1/kT)$. В нашем исследовании измерения проводились в относительных единицах: по экспериментально определённым значениям интенсивностей спектральных линий железа рассчитывали величину $\lg(I_{ij} \lambda_{ij} / g_i A_{ij})$, пропорциональную согласно уравнению (5) $\lg n_i / g_i$. Затем строили график зависимости заселённости атомных и ионных уровней железа от энергии возбуждения и суммарной энергии возбуждения и ионизации соответственно. При этом считали парциальную функцию Z_{ij} постоянной величиной, поскольку исследования проводились в локальной точке плазменного потока при неизменных условиях возбуждения и регистрации спектров.

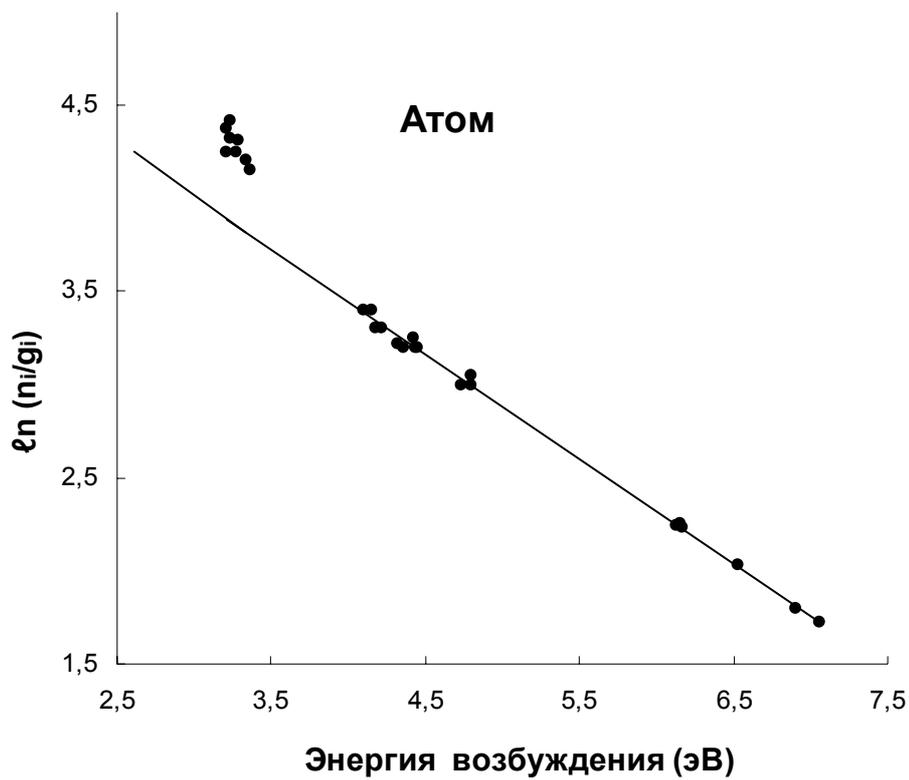


Рис. 2. Зависимость $\lg(n_i/g_i) \sim \lg(I_{ij} \lambda_{ij} / g_i A_{ij})$ (усл. ед.) от энергии возбуждения для атомных линий железа

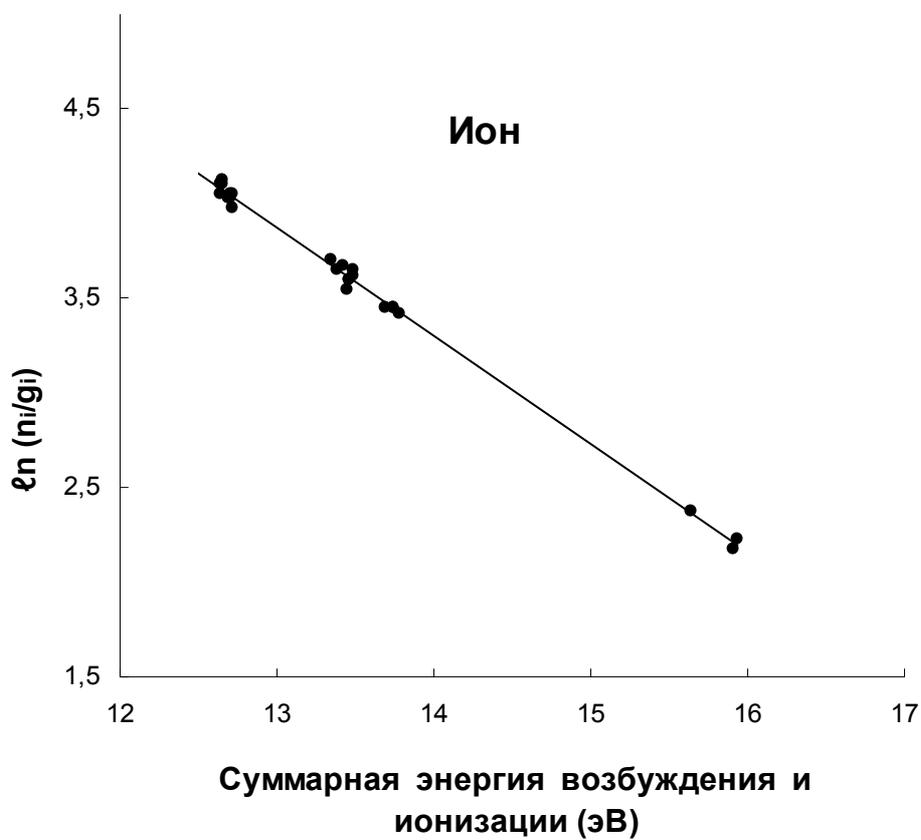


Рис. 3. Зависимость $\lg(n_i/g_i) \sim \lg(I_{ij} \lambda_{ij} / g_i A_{ij})$ (усл. ед.) от суммарной энергии возбуждения и ионизации для ионных линий железа

Результаты эксперимента представлены на рисунках 2 и 3. На основании данных рисунков можно сделать следующие выводы:

1. В областях энергии ≥ 4.0 эВ наблюдается линейная зависимость заселённости атомных и ионных уровней железа от энергии возбуждения и суммарной энергии возбуждения и ионизации соответственно. Наклон кривых для этих энергий одинаков, как для атомных, так и для ионных линий, что свидетельствует о выполнении Саха-Больцмановского распределения и равенстве атомных и ионных температур возбуждения рассматриваемых уровней. Приведенные нами данные о характере заселённости Fe I уровней в диапазоне энергий возбуждения 4.1 – 7.06 эВ подтверждают исследования, описанные в работах [2, 8,9].

2. Имеет место нарушение Больцмановского равновесия для группы уровней с энергией < 4.1 эВ (рис.2). Отрыв низких Fe I уровней от прямолинейной зависимости $\lg(n_i/g_i) = f(E_i)$ в сторону увеличения интенсивностей линий показывает уменьшение температуры возбуждения этих уровней и увеличение их заселённости. Кривая зависимости заселённости возбуждённых атомных уровней железа от энергии, полученная нами экспериментально, подобна теоретической кривой 2 рисунка 1.

3. Для трёх Fe II уровней (275.33, 266.66 и 266.47 нм) с суммарной энергией возбуждения и ионизации 15.64, 15.94 и 15.91 эВ соответственно, близкой к ионизационной энергии Ag (15.75 эВ), теоретически допустима реакция (4) асимметричного переноса заряда. Тот факт, что в наших экспериментах эти уровни находятся в Саха-Больцмановском равновесии с более низкими уровнями (рис.3), исключает возможность реакции (4) как значимого механизма возбуждения ионов железа при обозначенном нами режиме работы плазматрона. Наши разногласия по этому вопросу с результатами, описанными в работах [8,9], возможно обусловлены отличающимися режимами работы ДДП, а также (что более вероятно) использованием вероятностей переходов (gA), взятых из различных источников.

Проведенный эксперимент показал, что отклонение от ЛТР в аналитической зоне ДДП невелико. Только низкоэнергетичные атомные уровни железа (< 4.0 эВ) показывают нарушение Больцмановского равновесия. Вид кривой зависимости заселённости уровней железа от их энергии, полученный нами и представленный на рисунке 2 (см. также кривую 2 рис.1) позволяет сделать вывод, что исследуемая аналитическая зона плазмы ДДП, запылённая твёрдым аэрозолем, пребывает в **ионизирующем чЛТР** режиме. Считается, что ионизирующий неравновесный режим формируется в процессе быстрого нагревания плазмы [15] и определяет готовность последней к ионному производству. В исследуемой плазме это условие реализуется, когда смесь холодного газа и твёрдого аэрозоля, введённая в разряд, должна нагреться до температуры окружающей среды. В аналитической зоне ДДП «**термальным пределом**», когда проявляется отклонение плазмы от ЛТР, является энергетический уровень 4.0 эВ. Выше этого уровня атомы находятся в равновесии с основным состоянием иона через соударительную ионизацию и рекомбинацию с электронами. Эти уровни поддерживают заселённость, очень близкую к ЛТР. Однако все более низкие уровни менее связаны с ионным основным состоянием и таким образом, как показывает эксперимент, перезаселены в соответствии с ЛТР. Наиболее вероятной причиной этого является нарушение доминирующего влияния соударительных процессов. Надо

полагать, что радиационные процессы, роль которых в ЛТР состоянии плазмы незначимы, начинают вносить заметный вклад в заселение основных и низкоэнергетичных атомных уровней. По-видимому, это возможно, когда скорость радиации для некоторых уровней сравнима или превышает скорость соударения. Детальное изучение причин неравновесного состояния аналитической зоны ДДП не было целью настоящего исследования. Однако результаты исследования Lovett R.J. [16] наводят на размышление. Автор указанной работы, рассматривая механизм возбуждения аналита в плазме ICP, рассчитал скорости всех соударительных и радиационных процессов для электронной плотности $n_e = 3.34 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и температуры $T_e = 8200 \text{ К}$. Вывод таков: отклонение от ЛТР в такой плазме происходит вследствие исключительного вклада в заселение атомного основного состояния радиационного распада $X_q^* \rightarrow X_p + h\nu$ и радиационной рекомбинации $X_c + e \rightarrow X_p + h\nu$. Предполагается, что отклонение низких энергетичных уровней от Саха-Больцмановской кривой (их перезаселение) происходит вследствие радиационного распада из высоковозбуждённых уровней и радиационной рекомбинации. В данной публикации выбор значений n_e и T_e близок к тому интервалу значений этих величин, которые реализуются в исследуемой нами плазменной струе. В связи с этим можно допустить, что наши экспериментальные данные подтверждают основополагающее заключение расчетов Lovett R.J. **При возбуждении спектров в ДДП электронное соударение и радиационные процессы одинаково важны.**

Заключение

Ионизирующее состояние плазмы означает, что ионная эмиссия для большинства элементов преобладает над атомной эмиссией, что объясняет преимущественное использование в АЭС с ДДП ионных спектральных линий для аналитических целей. То обстоятельство, что температура исследуемой плазмы достаточно высока, в ряде случаев хорошая чувствительность достигается и для атомных спектральных линий, особенно низкоэнергетичных. Надо полагать, что перезаселение таких уровней должно быть неодинаковым для различных элементов. Радиационная рекомбинация воздействует на уровни заселения в зависимости от потенциала ионизации элемента: основное состояние атомной заселённости будет расти с ростом основного состояния ионной заселённости. Другими словами в аналитической зоне ДДП для элементов с более низким ионизационным потенциалом перезаселение низкоэнергетичных уровней будет проявляться в большей степени.

Заметим, что большинство важных в практическом отношении характеристик ДДП, о которых было сказано выше, есть по существу результат опытного наблюдения без рассмотрения контролирующего их механизма. Понимание эмпирических наблюдений через привлечение основополагающих процессов может подсказать путь совершенствования исследуемого источника возбуждения спектров и улучшению его аналитических возможностей.

Таблица. Характеристика атомных (Fe I) и ионных (Fe II) линий железа

Длина волны Fe I линий, нм	Энергия возбуждения, эВ	$g_A(\times 10^8 \text{ c}^{-1})$	Длина волны Fe II линий, нм	Энергия возбуждения, эВ	Суммарная энергия возбуждения и ионизации, эВ	$g_A(\times 10^8 \text{ c}^{-1})$
355.37	7.06	9.81	276.18	5.58	13.45	0.970
356.54	4.44	3.86	275.57	5.48	13.35	21.50
357.01	4.39	7.44	275.33	7.77	15.64	22.70
358.12	4.32	13.30	274.65	5.59	13.46	12.30
360.55	6.17	6.31	274.32	5.62	13.49	7.88
360.67	6.13	10.80	273.95	5.51	13.38	17.70
360.89	4.45	4.06	273.07	5.62	13.49	1.12
361.88	4.42	5.05	272.75	5.59	13.46	3.75
365.15	6.15	5.25	271.44	5.55	13.42	3.42
368.22	6.91	7.50	266.66	8.07	15.94	15.00
371.99	3.33	1.78	266.47	8.04	15.91	19.10
373.49	4.18	9.91	262.83	4.84	12.71	3.50
373.71	3.37	1.27	262.57	4.77	12.64	3.52
374.95	4.22	6.87	262.17	4.85	12.72	1.12
376.55	6.53	14.30	261.76	4.82	12.69	2.93
381.58	4.73	7.84	261.38	4.85	12.72	4.24
382.04	4.10	6.00	261.19	4.79	12.66	9.60
382.59	4.15	4.18	260.71	4.84	12.71	6.92
382.78	4.80	5.25	259.94	4.77	12.64	23.50
385.99	3.21	0.872	259.84	4.82	12.69	8.58
388.63	3.24	0.370	259.15	5.82	13.69	3.43
388.85	4.80	1.25	258.59	4.79	12.66	7.15
389.57	3.29	0.094	258.56	5.87	13.74	3.52
392.03	3.28	0.078	256.69	5.91	13.78	2.3
392.29	3.21	0.097	256.35	5.87	13.74	6.04
393.03	3.24	0.139	256.25	5.82	13.69	10.7

Литература

1. Черевко А.С., И.Г. Юдеlevич И.Г., В.П. Попова В.П. Атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков с использованием дугового двухструйного плазматрона. // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 43. С. 426-434.
2. Заксас Н.П., Шелпакова И.Р., В.А. Герасимов В.А. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазматроне. // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59. С. 254-260.
3. Черевко А.С., Сысо А.И. Атомно-эмиссионное спектрографическое определение микроэлементов в объектах окружающей среды с дуговым аргоновым двухструйным плазматроном. // Журнал аналитической химии, 2009. Т. 64. С.828-836.
4. Заксас Н. П. Возможности двухструйного дугового плазматрона для атомно-эмиссионного спектрального анализа высокочистых веществ и биологических проб // Заводская лаборатория, Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1 (II). С.34-38.
5. Черевко А.С., Сысо А.И., Полякова Г.Е. Одновременное атомно-эмиссионное спектрографическое определение с дуговым аргоновым двухструйным плазматроном макро- и микроэлементов в золе растительных материалов. // *Агрoхимия*. 2000. № 10. С. 75 – 82.
6. Yudelevich I. G., Cherevko A.S., Engelsht V.S., Picalov V.V., Tagiltsev A.P., Zheenbajev Zh.Zh. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples. // *Spectrochimica Acta*. 1984. v.39B. P. 777-785.
7. Жеенбаев Ж.Ж., Оторбаев Д.К., Чылымов А.О. // Материалы XI Всесоюзной конф. «Генераторы низкотемпературной плазмы», Новосибирск, 1989. С. 273-274.
8. Головки С.Б., Смирнова Е.В., Кринберг И.А. // Материалы XI Всесоюзной конф. «Генераторы низкотемпературной плазмы», Новосибирск, 1989. С. 275-276.
9. Смирнова Е.В., Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л. Атомно-эмиссионный анализ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1993.С.186-190.
10. Черевко А.С., Полякова Г.Е. К вопросу о механизме возбуждения спектров в запылённой твёрдым аэрозолем плазменной струе дугового аргонового двухструйного плазматрона. // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57. С.1262-1266.
11. Zaksas N.P., Gerasimov V.A. Consideration on excitation mechanism in high-power two-jet plasma. // *Spectrochimica Acta*. 2013. <http://dx.doi.org/j.sab.2013.06/013>
12. Ralchenko Yu., Kramida A.E., Reader J. and NIST ASD Team (2011). NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [2012, April 25]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD
13. Drawin H.W. High pressure – high temperature. 1970. V.2.359p.
14. Walker Z., Blades M. W. Measurement of excited state level population for atomic and ionic iron in the inductively coupled plasma. // *Spectrochimica Acta*. 1986. V.41B. P. 761-775
15. Park. C. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*.1979. V.22. 113p.
16. Lovett R. J. A rate model of inductively coupled argon plasma analyte spectra. // *Spectrochimica Acta*. 1982. V.37B. P. 969-985

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА: ДОСТОИНСТВА И ОГРАНИЧЕНИЯ

Н.П. Заксас¹, А.Ф. Верякин^{2,3}, А.И. Хусандинова⁴

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

2 - Институт автоматики и электрометрии СО РАН

3 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

4 - Новосибирский государственный технический университет

E-mail: zak@niic.nsc.ru

Двухструйный дуговой плазмотрон (ДДП) высокой мощности (~ 10 кВт) применяется для анализа порошковых проб: геологических, биологических, экологических проб, высокочистых материалов, катализаторов. При этом одни исследователи в качестве аналитической зоны используют зону до слияния (ЗДС) плазменных струй, другие – зону



Рис. 1. Плазменный факел ДДП

после слияния (ЗПС) (рис. 1). Цель настоящей работы – оценить возможности каждой из зон наблюдения для решения конкретных аналитических задач, сравнить пределы обнаружения (ПО) элементов, эффективность испарения проб, температуры возбуждения атомов и ионов в этих зонах плазменного факела. Все исследования проводились на плазмотроне новой конструкции производства фирмы «ВМК-Оптоэлектроника». Системы питания плазмотрона, регулирования тока электрической дуги, газовых потоков и автоматической подачи пробы полностью управляются с компьютера. Для регистрации спектров использовали спектрометр “Гранд” с вогнутой дифракционной решеткой (2400 штр/мм) и двумя многокристальными сборками линеек фотодиодов, являющихся основой многоканального анализатора эмиссионных спектров и позволяющих регистрировать спектры в двух спектральных диапазонах: 190 – 350 и 390 – 450 нм.

Эффективный ввод пробы в плазму происходит при сравнительно небольших расходах

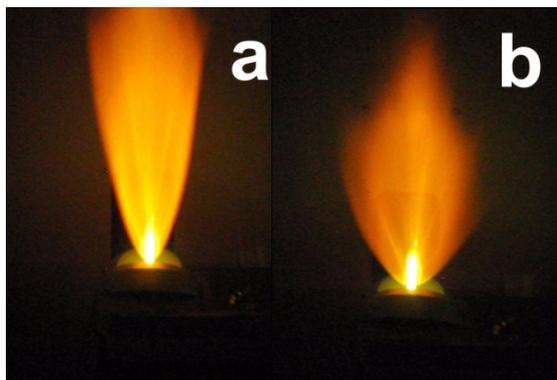


Рис. 2. Вид плазменного факела сбоку. Расходы плазмообразующего газа: а) 3 л/мин; б) 5 л/мин

плазмообразующего газа. На рис. 2 показан вид плазменного факела, полученного при расходах плазмообразующего аргона 3 и 5 л/мин и транспортирующего – 1 л/мин. Из рисунка видно, что чем больше расход плазмообразующего газа, тем шире факел, поскольку при столкновении транспортирующего потока с плотными плазменными струями имеют место частичные боковые потери пробы. Это приводит к уменьшению коэффициента использования пробы в ЗПС. Изучение поведения широкого круга элементов в графитовом порошке (ГП) показало, что в ЗПС большее значение I_l/I_f (I_l – интенсивность линий, I_f – интенсивность фона) наблюдается при малых расходах плазмообразующего газа. В качестве примера

на рис. 3, 4 приведены распределения I_l/I_f для линий Cu I 324.75 и Mn II 260.57 вдоль ЗПС при расходах плазмообразующего газа 3 л/мин и 4 л/мин.

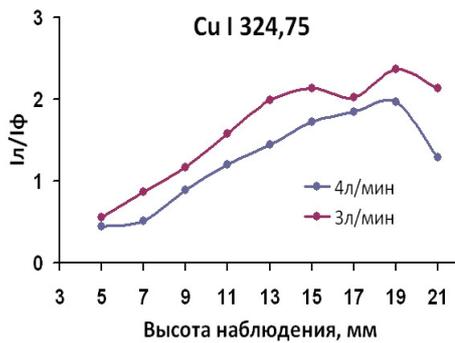


Рис. 3. Распределение I_L/I_ϕ вдоль зоны после слияния струй для линии Cu I 324,75

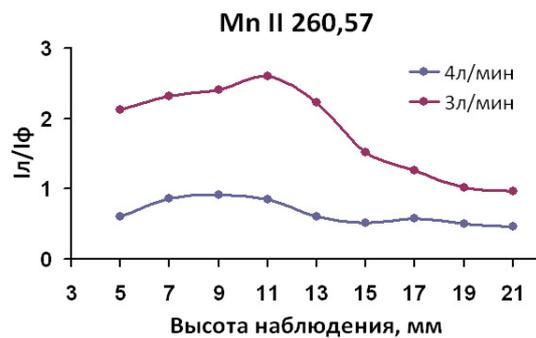


Рис. 4. Распределение I_L/I_ϕ вдоль зоны после слияния струй для линии Mn II 260,57

Распределение I_L и $I_L/I_{фон}$ вдоль плазменного факела

На рис. 5 показано распределение I_L и $I_L/I_{фон}$ вдоль плазменного факела для атомных линий элементов с разными потенциалами ионизации, полученными при введении в плазму ГП с введенными примесями. Максимальная интенсивность аналитических линий элементов наблюдается в зоне слияния плазменных струй и прилегающей к ней области, но значения I_L/I_ϕ в этой области минимальны из-за высокой эмиссии фона. Для всех исследуемых элементов значения I_L/I_ϕ в ЗДС в несколько раз выше, чем в ЗПС. Эксперимент был проведен в следующих условиях: сила тока дуги – 85 А, расход плазмообразующего газа – 3 л/мин, транспортирующего – 1 л/мин.

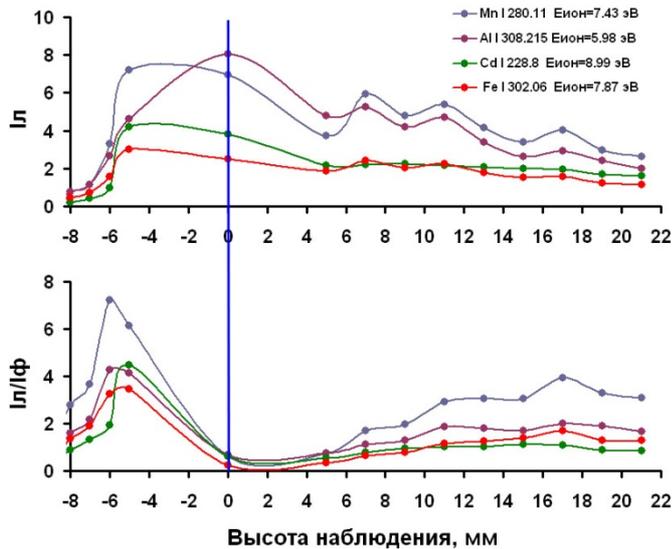


Рис. 5. Распределение I_L и I_L/I_ϕ элементов вдоль плазменного факела

Влияние легкоионизируемой добавки

Ранее было показано, что добавка легкоионизируемого элемента натрия усиливает I_L аналитов [1]. Степень влияния натрия зависит от потенциала ионизации элемента и зоны наблюдения.

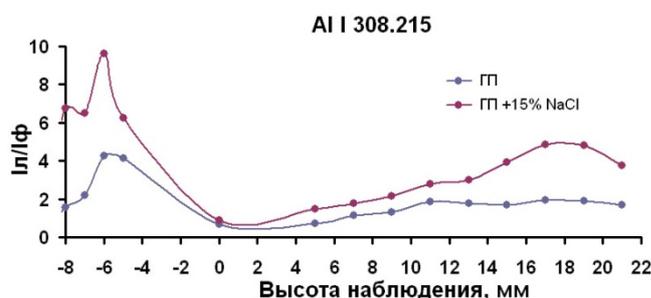


Рис. 6. Влияние добавки NaCl на значение I_L/I_ϕ линии Al I 308,22

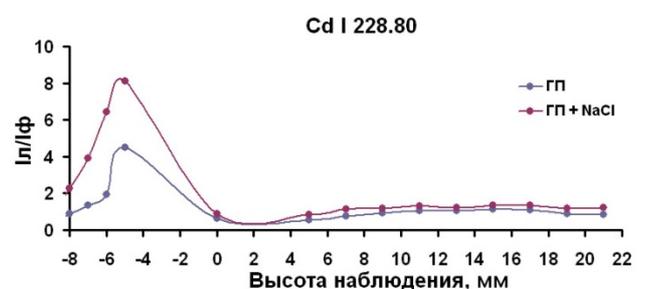


Рис. 7. Влияние добавки NaCl на значение I_L/I_ϕ линии Cd I 228,80

При введении в плазму ГП и ГП с добавкой 15 % NaCl в обеих зонах наблюдается заметное усиливающее действие натрия для линии Al I 308.22 ($E_{\text{ион}} = 5,98$ эВ) (рис. 6). В то же время для линии Cd I 228.80, у которой потенциал ионизации больше ($E_{\text{ион}} = 8,99$ эВ), влияние натрия в ЗПС значительно меньше (рис. 7). Влияние натрия на интенсивность ионных линий выражено существенно слабее; в ЗДС усиливающий эффект сохраняется, а в ЗПС можно наблюдать как небольшое усиливающее, так ослабляющее действие натрия. На рис. 8

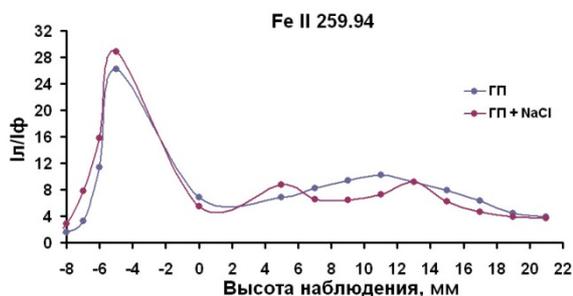


Рис. 8. Влияние добавки NaCl на значение $I_{\text{л}}/I_{\text{ф}}$ для линии Fe II 259.94

показано распределение $I_{\text{л}}/I_{\text{ф}}$ для ионной линии Fe II 259.94 вдоль плазменного факела.

Таким образом, в ЗДС реализуется максимальное значение $I_{\text{л}}/I_{\text{ф}}$ для всех исследуемых элементов, а добавка NaCl позволяет существенно увеличить аналитический сигнал.

На рис. 9 приведены линии Zn I 213.86 и Cd I 228.80, полученные в ЗПС и ЗДС в оптимально-компромиссных зонах наблюдения при введении ГП с добавкой NaCl. Из приведенных данных видно, что ЗДС обеспечивает более низкие ПО элементов. В ЗПС, расположенной в основном

потоке плазмы, высокая концентрация электронов способствует эффективному возбуждению атомов аналитов, но и создает высокий фон, обусловленный тормозным излучением и процессами рекомбинации. Высокий фон мешает выделению слабых сигналов аналитов в этой зоне. Кроме того, установлено, что процессы самопоглощения в ЗПС выражены слабее, чем ЗДС, поэтому интенсивность линий матричных компонентов пробы значительно сильнее в этой зоне, что ведет к более сильным спектральным матричным влияниям.

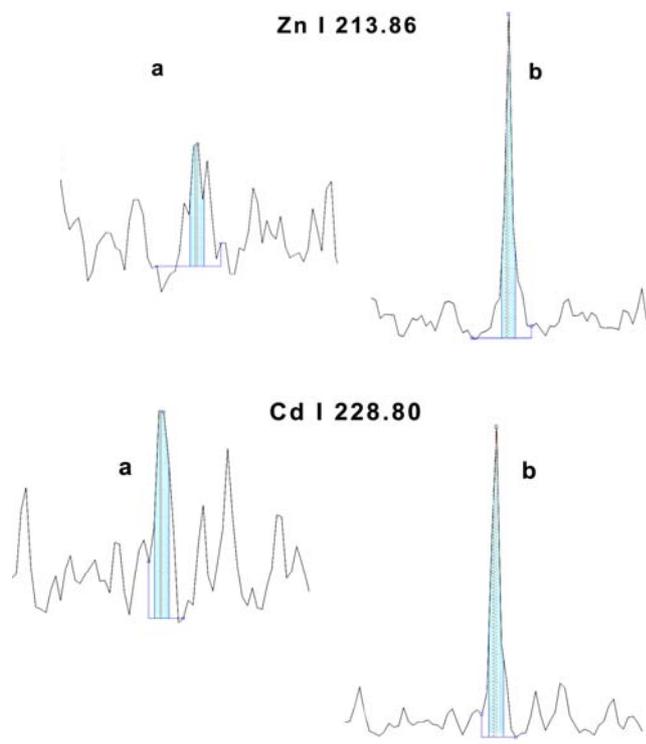


Рис. 9. Линии Zn I 213.86 ($C = 0.5$ мкг/г) и Cd I 228.80 ($C = 0.2$ мкг/г), полученные в зоне а) после слияния струй б) до слияния

Эффективность испарения проб

Эффективность испарения проб зависит от химического состава и структуры вещества [2]. Если частицы порошковой пробы довольно крупные, то неполное испарение пробы может привести к систематическому занижению результатов анализа. Для сравнения эффективности испарения в исследуемых зонах использовали порошки карбида кремния SiC со средним размером частиц 1, 3, 7.5, 17, 22 и 36 мкм. SiC имеет твердость, близкую твердости алмаза, и температуру плавления 2730 °С. За испарением частиц следили по интенсивности слабой линии Si I 212.30. Поскольку кремний является основным компонентом пробы, порошки разбавляли ГП в 100 раз, чтобы исключить возможность самопоглощения. Зависимость интенсивности линии Si I 212.30 от размера частиц приведена на рис. 10,11. Видно, что поведение линии кремния в исследуемых зонах различно. В ЗДС происходит рост интенсивности линии кремния с уменьшением размера частиц, что свидетельствует об улучшении эффективности испарения. Как видно из рис. 10, что даже

при размере частиц 3 мкм полного испарения пробы в этой зоне еще не происходит. В ЗПС максимум интенсивности наблюдается при размере частиц 17 мкм, а при дальнейшем уменьшении размера частиц происходит спад интенсивности. Можно предположить, что введение легких частиц в ЗПС затруднено из-за сопротивления плотных плазменных струй, отталкивающих их, и что эффективность ввода частиц в плазму зависит не только от расходов рабочих газов, но и массы частиц пробы. Этот вопрос требует дополнительного изучения.

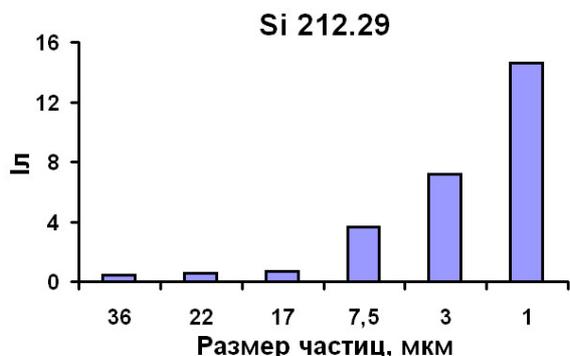


Рис. 10. Влияние размера частиц SiC на интенсивность линии Si 212.29 в зоне до слияния струй

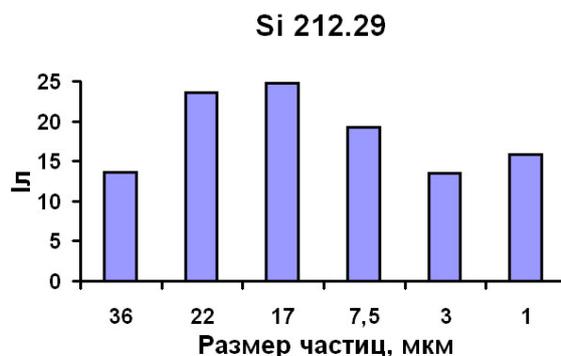
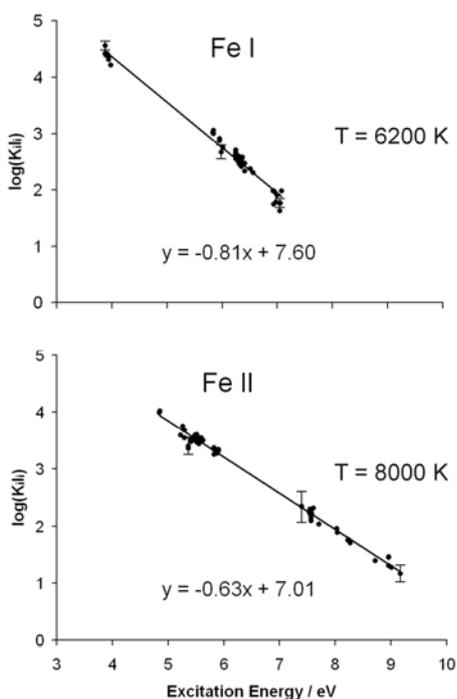


Рис. 11. Влияние размера частиц SiC на интенсивность линии Si 212.29 в зоне после слияния струй

Из полученных данных видно, что в ЗПС эффективность испарения проб существенно лучше, чем в ЗДС, поэтому для обеспечения правильности результатов при анализе термостойких и тугоплавких материалов предпочтительнее использование ЗПС.

Эффективные температуры возбуждения

Установлено, что в ЗДС, зоне слияния струй и ЗПС выполняется распределение Больцмана по возбужденным уровням для атомов и ионов железа, что свидетельствует о



возбуждению атомов и ионов электронным ударом. Для построения распределений было использовано около 60 атомных и ионных линий железа, новейшие данные по атомным константам которых приведены Национальным институтом стандартов и технологии США [3]. Распределения Больцмана для атомов и ионов Fe, полученные в ЗДС в оптимальной зоне наблюдения приведены на рис. 12 Установлено, что температуры возбуждения атомов и ионов Fe ($T_{\text{атом}}$ и $T_{\text{ион}}$) значительно отличаются ($\Delta T = T_{\text{атом}} - T_{\text{ион}}$), что свидетельствует о нарушении локального термодинамического равновесия (ЛТР). В работе [4] показано, что отклонение от ЛТР обусловлено участием метастабильного аргона в процессе ионизации. В табл. 1 приведены $T_{\text{атом}}$, $T_{\text{ион}}$ и ΔT , измеренные в ЗДС и ЗПС на разном расстоянии от слияния, а также в месте слияния струй. Погрешность измерения температуры составляет 100 – 300 К.

Рис. 12. Распределение Больцмана для атомов и ионов Fe в оптимальной зоне до слияния струй

Таблица 1. Температуры возбуждения атомов и ионов Fe в разных зонах

Расстояние от места слияния струй, мм	T _{атом} , К	T _{ион} , К	ΔT, К
Зона до слияния			
- (6 – 7)	5610	7430	1820
- (5 – 6)	5840	7730	1890
- (4 – 5)	6200	8000	1800
- (3 – 4)	7130	9230	2100
- (2 – 3)	8000	9820	1820
- (1 – 2)	8120	10180	2060
- (0 – 1)	8200	10430	2230
Зона слияния			
0	8020	9870	1850
Зона после слияния			
4 – 5	7860	9400	1540
10 – 11	7150	8050	900
17 – 18	6440	7150	710

Из табл. 1 видно, что в ЗПС ΔT существенно меньше, чем в ЗДС, и, соответственно, состояние плазмы ближе к термодинамическому равновесию. Приведенные распределения температур для исследуемых зон получены в оптимальных для каждой зоны условиях (плазмообразующий газ 4 и транспортирующий 0.75 л/мин в ЗДС, 3 и 1 л/мин, соответственно, в ЗПС и слиянии).

Заклучение

При полном испарении пробы зона до слияния плазменных струй обеспечивает более низкие пределы обнаружения элементов, чем зона после слияния. Для эффективного испарения пробы в этой зоне требуется определенная крупность частиц, зависящая от природы анализируемого образца. Прямой анализ термостойких материалов предпочтительнее проводить в зоне после слияния струй, обеспечивающей более эффективное испарение проб.

Литература

1. *Заксас Н.П., Шелпакова И.Р., Герасимов В.А.* Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах – разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазмотроне // *ЖАХ*. 2004. Т. 59. №3. С. 254-260
2. *Черевко А.С.* Механизм испарения частиц порошкового анализируемого материала в разряде дугового аргонового двухструйного плазмотрона // *ЖАХ*. 2011. Т.66. №7. С. 722-731.
3. *Fuhr J.R, Wiese W.L.*, A critical compilation of atomic transition probabilities for neutral and singly ionized iron // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2006. V. 35. P. 1669-1809.
4. *Zaksas N.P., Gerasimov V.A.* Consideration on excitation mechanisms in a high-power two-jet plasma // *Spectrochim. Acta*. 2013. V. 88. P. 174-179

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ АНАЛИТОВ ПО ВЫСОТЕ ПЛАЗМЕННОГО ФАКЕЛА ДУГОВОГО ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА

А.В. Купцов¹, С.Б. Заякина², А.И. Сапрыкин¹

1 – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск.

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

Геологические объекты отличаются большим разнообразием, а о составе исследуемых проб часто не имеется никаких предварительных данных. В этом случае особенно эффективно применение прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа. Особый интерес вызывают установки, позволяющие проводить элементный анализ непосредственно из порошковых проб. Как показано в работах [1-3], дуговой двухструйный плазмотрон является перспективным источником возбуждения при анализе таких объектов.

Цель настоящей работы состоит в оптимизации параметров двухструйного дугового плазмотрона для определения благородных металлов (БМ) в геологических образцах. В работе применялась экспериментальная установка, состоящая из двухструйного дугового плазмотрона (ИНХ СО РАН) производства «ВМК-Оптоэлектроника» и многоканального спектрометра «Гранд».

Такие параметры плазмотрона как конструкция горелки, угол между горелками, расходы газов и мощность дуги оказывают сильное влияние на распределение интенсивности аналитических линий и температуры по высоте плазменного факела. Корректно решить задачу оптимизации условий проведения анализа с применением плазмотрона новой конструкции невозможно без исследования условий формирования аналитического сигнала в плазменном источнике.

Изучено распределения температуры и интенсивностей аналитических линий Ag, Au, Pd и Pt, а также фонового сигнала по высоте факела. Как видно из рис. 1 максимальная интенсивность аналитических линий при угле между горелками 60° находится на высоте 10 мм от нижнего положения горелки.

Максимум температуры и фонового сигнала при этом находится на высоте 12-13 мм (рис. 2, 3), что соответствует точке слияния плазменных струй. Оценку температуры проводили по методу относительных интенсивностей:

$T=5040 \cdot (E_2 - E_1) / \lg \{ (I_{1a_1}) / (I_{2a_2}) \}$, где $a = \lambda / gA$, A – вероятность перехода, g – статистический вес нижнего уровня, E – энергия верхнего уровня, λ – длина волны, I – интенсивность. Использовали линии Fe 244,257; 246,515; 246,887; 298,357; 304,266.

При изменении угла между горелками не происходит существенного сдвига максимума интенсивности по высоте факела (рис. 4), при этом максимальная интенсивность наблюдается при угле между горелками 60° и 70° , а минимум стандартного отклонения – при угле 70° .

Проведенные однофакторные исследования показали зависимость распределения интенсивностей аналитических линий аналитов от угла между горелками. Для выбора оптимальных условий проведения анализа необходимо установить такую же зависимость от таких факторов как расходы газов и мощность дуги. Планируется провести многофакторное планирование эксперимента, которое выявит не только влияние каждого фактора и их взаимное влияние.

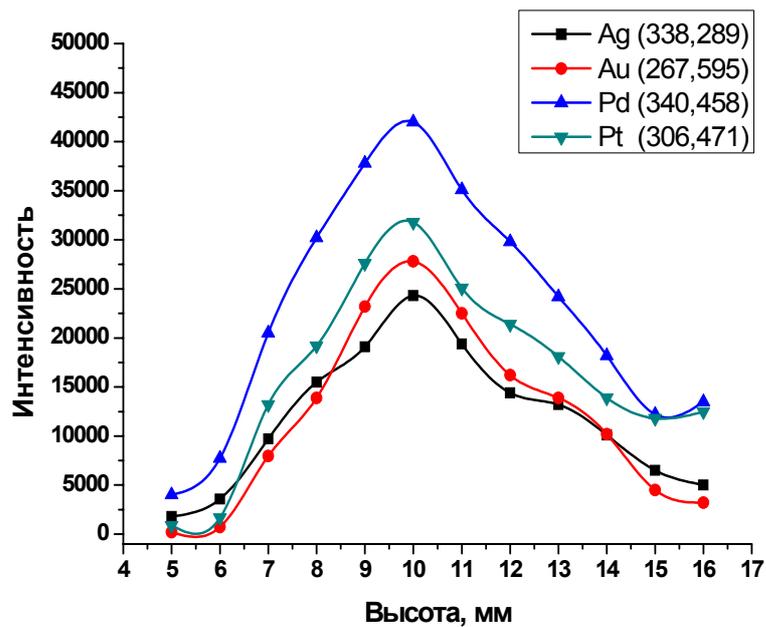


Рис. 1. Распределение интенсивностей аналитических линий Ag, Au, Pd и Pt по высоте факела ДДП при угле между горелками 60°

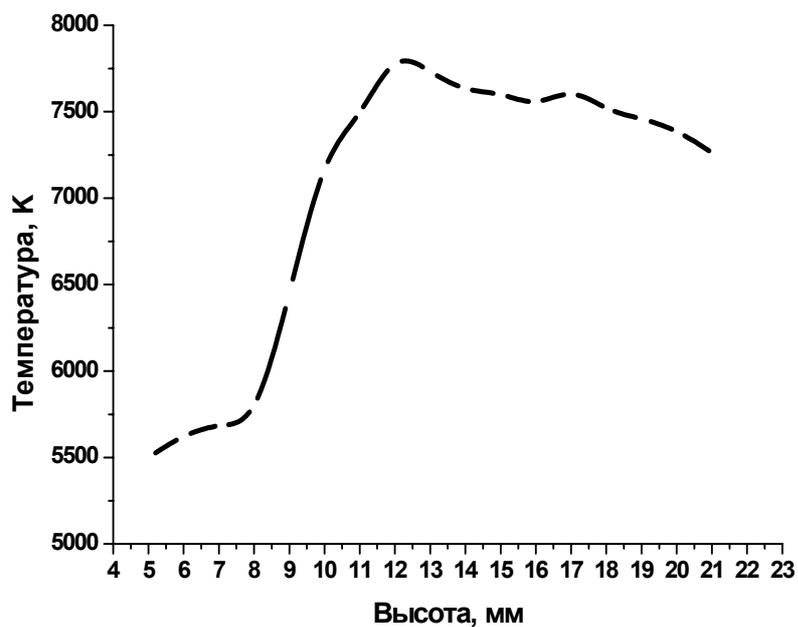


Рис. 2. Распределение температуры по высоте факела ДДП при угле между горелками 60°

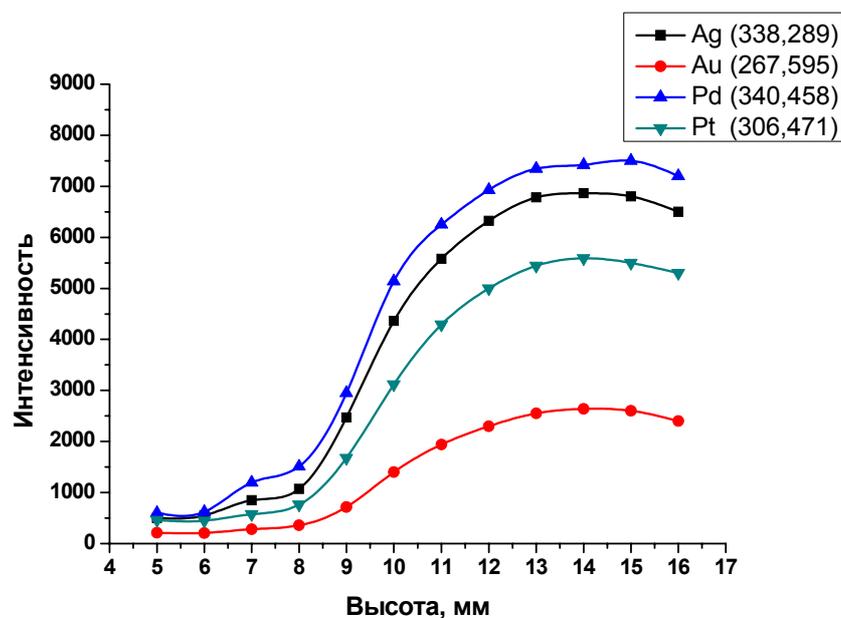


Рис. 3. Распределение интенсивности фонового излучения по высоте факела

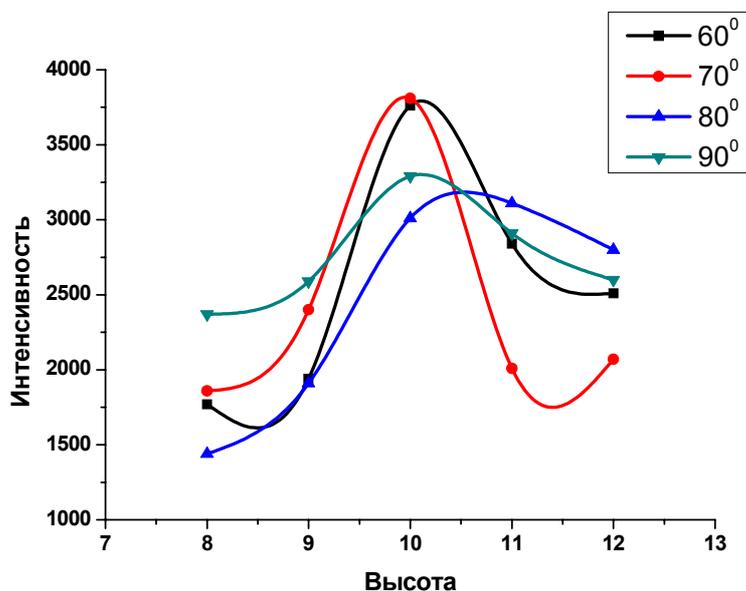


Рис. 4. Распределение интенсивности для линии Pt 306.471 по высоте факела ДДП при разных углах.

Литература

1. Черевко А.С., Юделевич И.Г., Попова В.П., Тагильцев А.П. Атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков с использованием дугового двухструйного плазмотрона // Журнал аналит. Химии. – 1988. – Т.43. – №3. – С. 426-434.
2. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Герасимов П.А., Смирнов А.В. Автоматизированная установка для атомно-эмиссионного определения золота, серебра и платиновых металлов // Журнал аналитической химии. – 1999. – № 8. – С. 877-884
3. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Сравнение распределений температуры возбуждения и интенсивностей аналитических линий благородных металлов в двухструйных дуговых плазмотронах, применяемых в атомно-эмиссионном анализе // Химия высоких энергий. – 2007. – Т 41. – №4. – С. 319-324

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДУГОВОГО СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА И АВТОМАТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ОБРАЗЦОВ

И.Е. Васильева¹, В.В. Кнауф², Е.В. Шабанова¹, А.Е. Бусько¹

¹ Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск
² ЗАО "НАТИ", Санкт-Петербург

Размерность и состав минеральных фаз или форм присутствия благородных металлов (БМ), а не только состав и свойства вмещающих пород, определяют направление и особенности их поведения в природных и технологических процессах. Кроме того, вследствие природной неоднородности распределения фаз БМ в породах и рудах для анализа требуется отбор и измельчение проб большой массы. Таким образом, изучение золотосодержащих образцов должно предусматривать возможность получения информации о валовых содержаниях БМ, начиная с кларковых содержаний; о составе минеральных фаз, содержащих БМ; о количестве частиц-носителей БМ, их размерах и распределении по крупности в некотором объёме (массе) измельчённой пробы; о массе представительной навески.

К перспективным направлениям решения поставленных качественных и количественных задач можно отнести две технологии, разрабатываемые на основе прямых методов анализа: сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии [1] и электронного микронзондового анализа – автоматической минералогии (АМ) [2]. В основе этих технологий лежит получение по определённой схеме большого количества спектральных измерений и их соответствующая интеллектуальная обработка с последующей статистической оценкой надёжности результатов. Для понимания места и роли каждой технологии в практических приложениях был выполнен эксперимент по сравнению информации, полученной аналитическими методами с различными физическими принципами и разными расчётными измерительными моделями.

Как практическую задачу мы рассматривали минералогические исследования, предвещающие разработку золотосодержащих стандартных образцов состава природных и техногенных сред, в ходе которой необходимо получить информацию о валовом содержании золота и серебра в материале образца, о размерах и составе минеральных фаз, содержащих Au и Ag; о величине представительной навески этого образца. Вопрос стоял также о возможности использования одинаковой пробоподготовки для различных технологий получения информации.

Объектами исследования явились два государственных стандартных образца (СО) из коллекции ИГХ СО РАН: рудный образец черносланцевой породы месторождения Сухой Лог – СЛг-1 (ГСО 8550-04) и продукт переработки (хвосты флотации) кварц-сульфидной руды – СЗХ-3 (ГСО 2740-1983) [3].

Современный дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ (САЭА) с высоким временным разрешением представлен спектральной установкой, включающей дифракционный спектрограф СТЭ-1 с высокоскоростной линейкой МАЭС; устройство ПОТОК для непрерывного введения порошковых проб в разряд со встроенным

электродуговым генератором Шаровая Молния; программное обеспечение АТОМ для получения, регистрации и частичной (предварительной) обработки спектральных данных [4]. Государственные стандартные образцы СЗХ-3 и СЛг-1 регулярно использовались, чтобы отработать технологию дугового сцинтилляционного анализа с высоким временным разрешением и оценить метрологические характеристики результатов в условиях методики [1]. Определяли валовые содержания Au и Ag (нижняя граница определения сопоставима с кларковыми содержаниями); количество частиц-носителей Au и Ag в некоторой навеске пробы; размер (массу) каждой Au, Ag-частицы (≥ 2 мкм) и их распределение по крупности; пробность Au-Ag частиц; представительную навеску.

Автоматические минералогические исследования были выполнены на рентгеновском электронном микроскопе Hitachi S-570 с CDD детектором и программным обеспечением комплекса ImSca 2.4 для поиска и анализа фаз; подсчёта зёрен и содержаний Au и Ag. Для анализа после гравиметрического концентрирования были приготовлены зондовые препараты. Измерения выполнены в режиме отраженных электронов с разбивкой исследуемой площади препарата на кадры (фреймы) с разрешением ~ 2.9 мкм. В каждом кадре зёрна классифицировали по рентгеновскому спектру в зависимости от химического состава (по среднему атомному номеру – плотности) и измеренным размерам (≥ 3 мкм). По количеству содержащих Au зёрен во всех фреймах рассчитывали валовое содержание Au в исходной массе образца. Для расчёта представительной навески использовали распределение частиц по размерам.

Сравнение результатов исследования золотосодержащих образцов, полученных при использовании двух различных технологий, сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа и автоматической минералогии, показало, что методы не являются взаимозаменяемыми. Области их эффективного применения ограничены способами подготовки проб к анализу, минимальным и максимальным размерами зерен золота в исследуемом объекте, величиной представительной навески, условиями получения и регистрации данных измерений и используемыми моделями обработки спектральной информации. Результаты, получаемые с использованием обеих технологий, следует характеризовать как полуколичественные. В то же время оба метода фиксируют известную из практики общую тенденцию, что наличие рудного процесса на изучаемой площади фиксируется увеличением количества более крупных частиц в пробах разнообразного состава и генезиса, даже при условии доизмельчения вещества до размера частиц менее 25 мкм. В руде высокая концентрация рудного компонента сосредоточена в относительно крупных зернах.

По данным САЭА эти закономерности надёжно устанавливаются для содержаний золота 0,001 – 50 г/т в порошковых пробах. Для рудных содержаний золота САЭА может оказаться неэффективным из-за малых аналитических навесок, непредставительных относительно исходных проб, и многообразия физических процессов, происходящих в плазме дугового разряда. Использовать сцинтилляционный АЭА вполне разумно на этапе геохимических поисков для большого количества проб и при уточнении модели, связывающей интенсивность вспышки с массой частицы, для изучаемого типа геологического объекта.

Перед приготовлением зондового препарата для автоматической минералогии всегда проводится гравиконцентрирование при сокращении до 100000, так как прямое определение тяжёлых металлов рентгеновским методом составляет не менее 10 г/т. Исследование

порошкового материала образцов нежелательно, так как мелкие частицы уходят в хвосты, и содержание золота оказывается заниженным. Исключение из измерений и расчётов частиц ≤ 3 мкм приводит к занижению результатов оценки валовых содержаний золота. Счёт частиц размером менее 3 мкм и исследование их состава в зондовых препаратах можно выполнить только при использовании высокого разрешения, что требует резкого увеличения затрат на анализ.

Для производственных геолого-геохимических работ и технологических исследований сочетание этих методов вряд ли оправдано, т.к. затраты при выполнении САЭА для сотен и тысяч проб и АМ для десятков проб несоизмеримы.

Литература

1. *Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е.* Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1(II). С. 24-33.
2. *Кнауф В.В.* NATI Research Электронный ресурс: <http://www.natires.com> [дата обращения 08.06.2014]
3. Сайт ИГХ СО РАН. Каталог стандартных образцов. Электронный ресурс: <http://www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html> [Дата обращения 31.07.2014].
4. *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.

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРОБ НА УСТАНОВКЕ «ПОТОК» ДВУМЯ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМИ СПОСОБАМИ: ПРЯМЫМ И СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫМ

А.В. Балухтин¹, С.Б. Заякина²

¹ Новосибирский Государственный Технический Университет,
Россия, 630073, г. Новосибирск, пр. К.Маркса, 20

² Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, 3

E-mail: zayak@igm.nsc.ru

Применение атомно-эмиссионного спектрального анализа особенно эффективно в геологии и при геохимических исследованиях, так как подвергающийся исследованию материал отличается большим разнообразием и о составе анализируемых проб часто не имеется никаких предварительных данных.

Основой для разработки сцинтилляционного метода эмиссионного спектрального анализа послужили статистические свойства аналитического сигнала, количество и интенсивность вспышек аналитического сигнала определяемых элементов. Распределение по времени вспышек содержит ценную информацию о составе и свойствах пробы, вводимой в источник возбуждения спектров. По частоте появления вспышек можно судить о количестве частиц благородного металла (например, золота) в пробе, продолжительность вспышки характеризует размеры частички, а интенсивность вспышки – концентрацию в ней золота. Результаты сцинтилляционного способа регистрации зависят не от среднего содержания элемента в пробе, а от степени его концентрирования в отдельной частице пробы. В работах Я.Д. Райхбаума, С.И. Прокопчука и др. показано, что сцинтилляционный метод эффективен для определения элементов платиновой группы, золота и серебра. Однако до последнего времени этот метод не получил достаточного распространения в аналитической практике из-за отсутствия хорошего аппаратного оформления.

Исследования проводили на автоматизированной установке «Поток», которая выпускается фирмой «ВМК-Оптоэлектроника» и предназначена для возбуждения в электрической дуге атомно-эмиссионных спектров порошковых проб методом просыпки-вдувания. Спектры регистрировались спектрометром «Гранд», в котором был установлен многоканальный анализатор МАЭС. Чувствительность современных фотодиодов позволяет сократить время экспозиции до нескольких миллисекунд. В наших экспериментах время 1 экспозиции в режиме сцинтилляции составляло 4 мс.

Для исследования были использованы образцы проб термальных источников вблизи вулканов Курильских островов. Интерес к этим пробам обусловлен тем, что в настоящее время актуальными являются исследования способов извлечения благородных металлов из современных гидротермальных источников посредством их накопления в различных сорбентах.

Пробы отобраны сотрудниками ИГМ СО РАН летом 2013 г. на трех гидротермальных источниках, функционирующих вблизи действующих вулканов Курильских островов. В ходе эксперимента выполнено опробование гидротермальных растворов из этих источников посредством накопления благородных металлов на сорбенте цеолит (клиноптилолит) из Холинского месторождения (Республика Бурятия).

При подготовке эксперимента навески сорбента (~ 50 г, фракции 2-5 мм), закладывались в проточные накопители. Комплекты накопителей помещались на время от нескольких часов до нескольких суток в гидротермальные источники, расположенные в трех различных пунктах, для инфильтрации вытекающих из них растворов.

Первый пункт отбора проб располагался на о. Парамушир (верховье р. Юрьева, пробы Юр-1, Юр-2, Юр-3, Юр-4, Юр-5). Второй пункт отбора – термальный источник вблизи вулкана Эбеко (пробы П-1, П-2). Третий пункт – термальный источник вблизи вулкана Мутновский (пробы Пр-1, Пр-2, Пр-3, Пр-4).

Все исследуемые пробы были приготовлены на сорбенте цеолит, и поэтому для построения градуировочных графиков готовили образцы сравнения на основе цеолита. В качестве головного был взят образец СОГ-13, выпускаемый Российской арбитражной лабораторией испытания материалов ядерной энергетики Уральского государственного технического университета. Стандартный образец СОГ 13-2 содержит Ag, Au, Pt, Pd в концентрации 10^{-2} г/т каждого элемента. Путем последовательного разбавления СОГ-13-2 цеолитом в 3 раза, были приготовлены 4 образца с концентрациями: БМЦ-1 – 33.3 г/т, БМЦ-2 – 11.1 г/т, БМЦ-3 – 3.7 г/т, БМЦ-4 – 1.2 г/т.

Характеристики градуировочных графиков, построенных по образцам сравнения БМЦ-1, БМЦ-4, приведены в таблице 1. На рис. 1 показаны градуировочные графики для Au и Pd.

Результаты анализа прямым атомно-эмиссионным способом проб термальных источников приведены в табл. 2. Прямым способом обнаружить золото не удалось.

Таблица 1. Параметры градуировочных графиков(ГГ)

Элемент	Формула ГГ $\lg I = a + b \lg C$		Угол наклона ГГ, α^0	СКО градуировки	С мин, г/т
	a	b			
Au	1.417	1.062	47	0.049	1.2
Pd	2.841	1.122	48	0.042	0.1

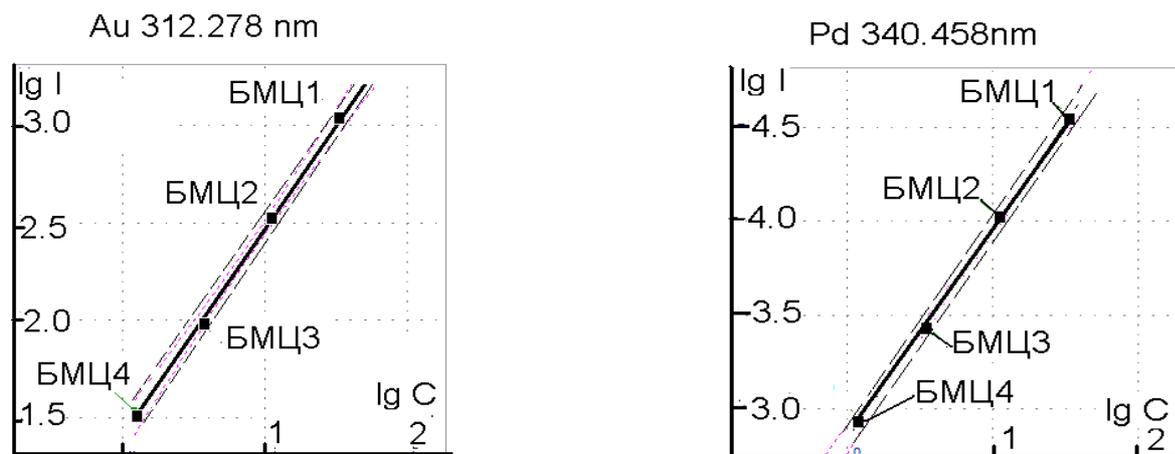


Рис.1 Градуировочные графики для определения Au и Pd прямым атомно-эмиссионным методом.

Таблица 2. Результаты анализа проб прямым атомно-эмиссионным методом (г/т)

	Pd, 340.458 нм	оско, %	Pd, 342.124 нм	оско, %	среднее значение	оско, %
пр1	0.08 ± 0.051	7	0.085 ± 0.035	17	0.082 ± 0.003	3
пр2	0.088 ± 0.059	8	0.071 ± 0.057	9	0.080 ± 0.009	11
пр3	0.087 ± 0.099	13	0.123 ± 0.083	8	0.105 ± 0.018	17
пр4	0.08 ± 0.008	4	0.073 ± 0.002	1	0.077 ± 0.003	4
п-1	0.243 ± 0.029	7	0.266 ± 0.025	6	0.255 ± 0.012	5
п-2	0.326 ± 0.052	10	0.323 ± 0.042	11	0.325 ± 0.002	1
юр-1	0.044 ± 0.004	1	0.048 ± 0.013	11	0.046 ± 0.002	4
юр-2	0.0779 ± 0.11	16	0.072 ± 0.091	14	0.075 ± 0.003	4
юр-3	0.086 ± 0.17	22	0.09 ± 0.012	8	0.088 ± 0.002	2
юр-4	0.096 ± 0.005	1	0.082 ± 0.015	2	0.089 ± 0.007	8
юр-5	0.088 ± 0.024	11	0.087 ± 0.009	4	0.087 ± 0.001	1

Для сцинтилляционного метода было разработано специальное дополнение к ПО «Атом». Для корректного определения числа частиц необходимо установить минимальный уровень сигнала, который приписывается к реальной частице, так называемый – «порог». Для определения порога интенсивности для определенного элемента устанавливали зависимость общего количества вспышек аналитической линии от концентрации определяемого элемента в пробе при выбранном минимальном пороге интенсивности.

На рис. 2 показаны градуировочные графики для Au, Pd.

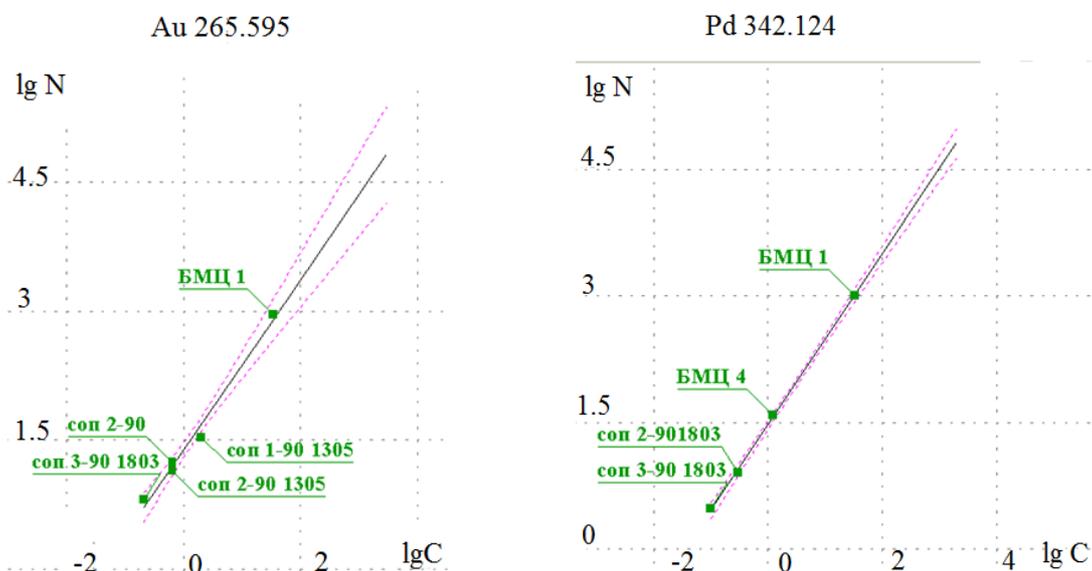


Рис.2. Градуировочные графики для Au, Pd.

Таблица 3. Результаты анализа проб сцинтилляционным атомно-эмиссионным методом (г/т)

	Au, 267.595нм	Pd, 342.124нм
Пр-1	0.039	0.104
Пр-2	0.138	0.069
Пр-3	0.098	0.104
Пр-4	0.059	0.086
П-1	0.138	0.154
П-2	0.225	0.227

Сравнивая результаты проб прямым и сцинтилляционным методом, мы можем отметить следующее:

- сцинтилляционный метод анализа имеет более низкие пределы обнаружения. Например, золото в этих пробах прямым методом не определяется, а сцинтилляционным методом, мы определили содержание на уровне от 0.03 до 0.2 г/т.
- результаты определения палладия обоими методами имеют достаточно близкие значения.

БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИЕ АНАЛИЗАТОРЫ МАЭС НА ОСНОВЕ ЛИНЕЕК БЛПП-2000

С. А. Бабин^{1,2}, В. А. Лабусов^{1,2,3}, Д. О. Селюнин^{1,2}, А. А. Дзюба^{1,2,3}

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: labusov@vmk.ru

Введение

В настоящее время при анализе порошковых геологических проб все чаще используется способ сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа (САЭС). Данный способ анализа отличается от классического интегрального, тем, что необходимо регистрировать временную развертку интенсивностей спектральных линий анализируемых элементов при возбуждении мелкодисперсной порошковой пробы. Для достижения наилучших результатов в этом виде анализа необходимо использовать быстродействующие многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС) на основе линейных твердотельных детекторов излучения (ТДИ), которые имеют минимальные времена экспозиции сопоставимые с продолжительностью вспышек (**сцинтилляций**) интенсивностей спектральных линий, возникающих при возбуждении отдельных частиц. Ранее были разработаны два варианта таких анализаторов МАЭС – 4-х линейчатый для спектрометра СТЭ-1 [1] и 12-линейчатый для спектрометра Гранд [2]. Анализаторы обладают минимальным временем экспозиции 4 и 3 мс соответственно. Результаты применения анализаторов в САЭС приведены в статьях [3-5]. В обеих сборках использовалась **типовая** линейка фотодиодов БЛПП-369 [6]. Данная линейка применяется в обычных анализаторах МАЭС для интегрального анализа поскольку имеет высокий динамический диапазон (полная зарядовая емкость не менее 2 млн e^- при шуме чтения около 120 e^-). Высокий динамический диапазон этих линеек позволяет осуществлять одновременную регистрацию линий, интенсивность которых отличается на 4 порядка. Снижение времени экспозиции ведёт к уменьшению количества регистрируемых фотонов за время экспозиции, при этом интенсивности всех линий становятся слабыми, а наличие большого динамического диапазона является избыточным. Сигнал от спектрального фона также слаб, поэтому в шумах регистрации начинает преобладать шум чтения линейки БЛПП-369. Использование линейки с меньшими шумами чтения позволит повысить отношение сигнал – шум (**ОСШ**) при регистрации вспышек на временах экспозиции равных единицам миллисекунд [7].

Цель работы – информировать специалистов о разработке нового быстродействующего анализатора МАЭС для САЭС, с использованием **опытной** линейки БЛПП-2000, который позволяет снизить пределы обнаружения для линии Au 267.595 приблизительно на порядок.

Теоретическая оценка ОСШ вспышек, зарегистрированных линейками БЛПП-369М1 и БЛПП-2000

Пределы обнаружения напрямую связаны с ОСШ при регистрации отдельной вспышки интенсивности спектральной линии, где в качестве сигнала выступает количество фотоэлектронов, накопленное за время экспозиции от вспышки, а в качестве шума – среднее квадратическое отклонение (СКО) сигнала в отсутствии вспышки. Поэтому при сравнении двух ТДИ – типовой (БЛПП-369М1) и опытной (БЛПП-2000), сравнивались максимальные значения ОСШ при регистрации определённой модельной вспышки. Значения ОСШ (SNR) при регистрации вспышек определяется следующим выражением [7]

$$SNR = \frac{\int_0^{\tau} i_{sc}(t) dt}{\sqrt{(i_{bk} + i_d)\tau + \sigma_{rd}^2}}, \quad (1)$$

где $i_{sc}(t)$ – функция изменение фототока во времени от спектральной линии, i_{bk} – фототок спектрального фона, i_d – темновой ток, τ – время экспозиции, σ_{rd} – СКО шума чтения, n_{sc} – количество электронов, накопленное ячейкой ТДИ от вспышки за время экспозиции.

В статье [7] изменение интенсивности вспышки спектральной линии во времени аппроксимируется функцией Гаусса. Для наихудшего случая, когда центр вспышки попал на начало одной экспозиции и конец другой ОСШ имеет следующий вид:

$$SNR_{\min} = \frac{n_{sc}^{tot} \cdot Erf\left(2\sqrt{Ln2} \cdot \tau/t_{HM}\right)}{2\sqrt{\tau(i_{bk} + i_d) + \sigma_{rd}^2}}, \quad (2)$$

где $Erf(x)$ – функция ошибок

$$Erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \quad (3)$$

Для моделирования бралась вспышка продолжительностью (шириною на полувысоте) 1 мс, содержащая 15 тыс. фотонов на фотоячейку, и спектральный фон, который создает освещенность на фотоячейке равную $E_{bk} = 1.5 \text{ фотон} \cdot \text{мкм}^{-2} \cdot \text{мс}^{-1}$ [7]. Остальные параметры, используемые при моделировании, такие как, высота h и ширина d фотоячейки, квантовая эффективность k , уровень темнового тока i_d и СКО шума чтения σ_{rd} , приведены в таблице.

Полученные из (2) зависимости ОСШ от времени экспозиции приведены на рис. 1 сплошным – для линейки БЛПП-369, пунктиром – для БЛПП-2000. Видно, что значение ОСШ на оптимальном времени экспозиции для БЛПП-2000 в 3.5 раза превышает аналогичное значения для типовой линейки. Можно ожидать соответствующего снижения пределов обнаружения элементов при использовании линейки БЛПП-2000 в САЭС.

Таблица. Параметры линеек твердотельных детекторов излучения

Линейка	БЛПП-369М1	БЛПП-2000
$h \text{ } \mu\text{m}$	1000	1000
$d \text{ } \mu\text{m}$	12.5	14
$k(267.595\text{nm})$	0.5	0.6
$i_d \text{ e}^-/\text{ms}$	200	100
$\sigma_{rd} \text{ e}^-$	120	30

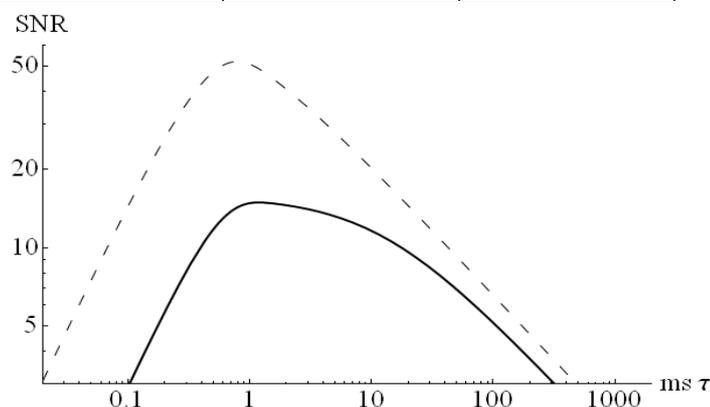


Рис. 1. Зависимость ОСШ от времени экспозиции при регистрации одной и той же вспышки типовой линейкой БЛПП-369М1 (сплошным) и опытной линейкой БЛПП-2000 (пунктиром)

Экспериментальное сравнение ОСШ вспышек, зарегистрированных линейками БЛПП-369М1 и БЛПП-2000

Для сравнения значений ОСШ, получаемых разными линейками при регистрации одного и того же спектра на выходе спектрометра СТЭ-1 были установлены две рассматриваемые линейки таким образом, чтобы спектральная линия золота Au 267.595 регистрировалась одновременно обеими линейками, расположенными в 4-м и 5-м порядках дифракции. Однако интенсивность одной и той же спектральной линии в различных порядках отличается. Соотношение интенсивностей спектральной линии, зарегистрированной в 4-м и 5-м порядках, было получено с помощью лампы полого катода. Одна и та же линейка устанавливалась сначала в 4-й, а затем в 5-й порядок дифракции, и определялось отношение между интенсивностями соответствующих спектральных линий. Данное отношение зависит от длины волны и приведено на рис. 2. Зависимость была аппроксимирована методом наименьших квадратов полином второй степени. Для спектральной линии золота Au 267.595 было рассчитано, что интенсивность линии в 5-м порядке дифракции будет в 1.7 ± 0.1 раза выше, чем в 4-м порядке дифракции.

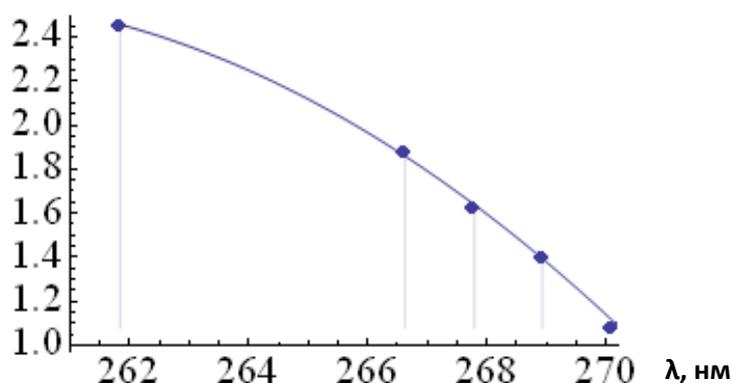


Рис. 2. Отношение интенсивностей спектральных линий, зарегистрированных в 5-м порядке дифракции спектрометра СТЭ-1, к интенсивности этих же спектральных линий, зарегистрированных в 4-м порядке дифракции в зависимости от длины волны

Исходя из теоретических расчетов, опытная линейка должна иметь более высокое ОСШ при регистрации слабых вспышек, чем типовая линейка. Поэтому опытная линейка была установлена в 4-й порядок дифракции спектрометра СТЭ-1, где интенсивность регистрируемой линии слабее. Для возбуждения спектра природной порошковой пробы использовалась электродуговая установка для анализа порошковых проб методом просыпки вдувания «Поток». Регистрация производилась на одинаковом времени экспозиции. Обработка в обоих случаях велась расширенным алгоритмом ПО «Атом» [8]. Для каждой вспышки, зарегистрированной с помощью типовой линейки, определялась соответствующая вспышка, зарегистрированная с помощью опытной линейки, и сравнивались их ОСШ.

В качестве примера на рис. 3 приведены графики зависимости интенсивности линии Au 267.595 при регистрации обеими линейками. С помощью типовой линейки зарегистрировано 5 вспышек, с помощью опытной около 30, то есть опытная линейка позволяет различать на фоне шумов более слабые вспышки. На рис. 4 для каждой из 5-ти зарегистрированных вспышек типовой линейкой приведен соответствующий фрагмент, зарегистрированный опытной линейкой.

Анализ ряда графиков изменения интенсивности спектральной линии во времени (подобных приведенных на рис. 3 и 4) показал, что для используемой в эксперименте производственной пробы «НК» с концентрацией Au 7 ppm и при типовых условиях возбуждения (графитовые электроды, переменный ток 20 А, частота 100 Гц) увеличение ОСШ при регистрации опытной линейкой в сравнении с типовой составило 9.3 ± 3.8 раза.

С учетом разницы в интенсивности спектральных линий, регистрируемых в разных порядках дифракции, это отношение увеличится еще в $1.3 \div 1.7$ раза (в зависимости от вклада дробового шума в общие шумы линейки).

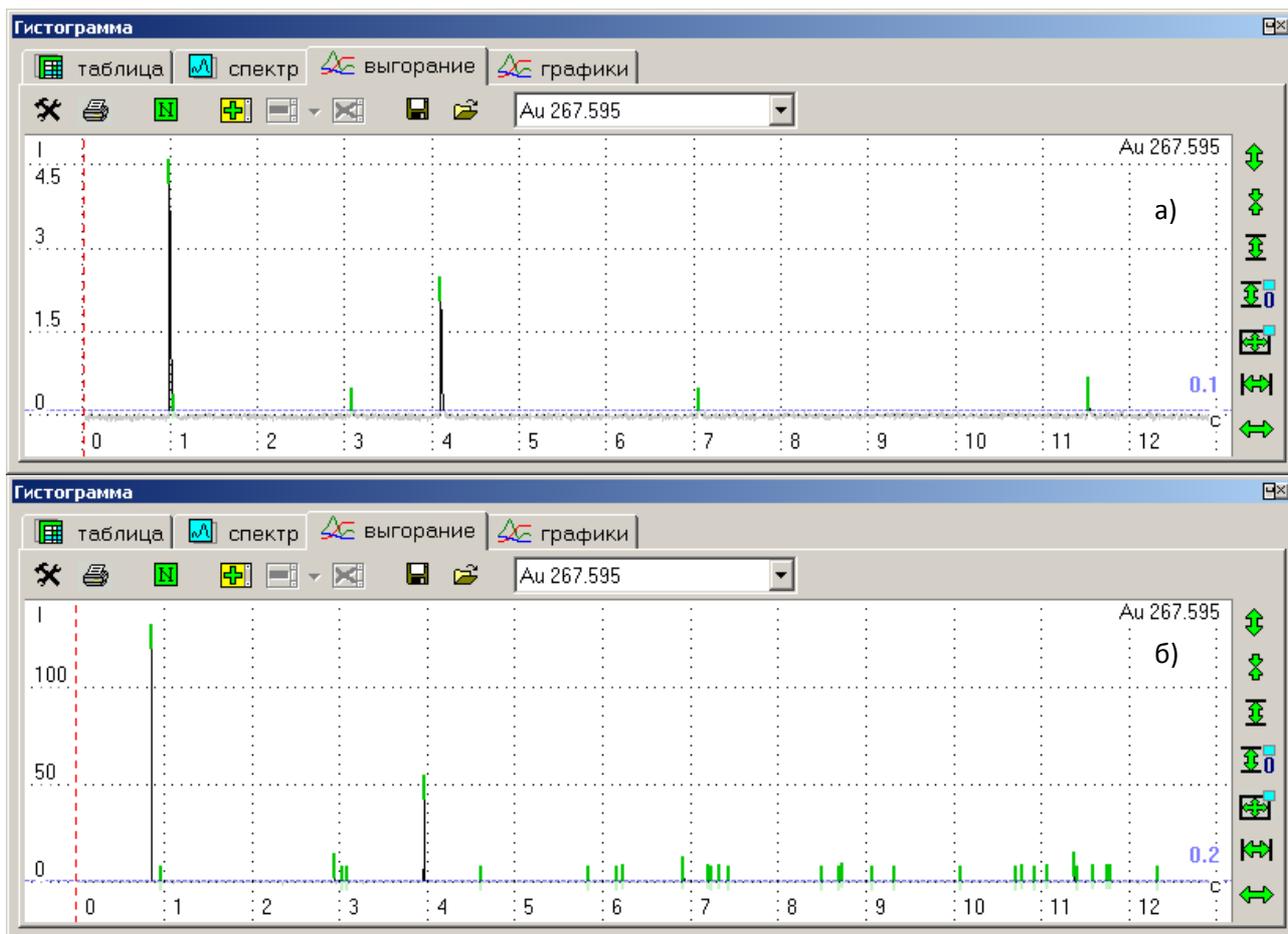


Рис. 3. Интенсивность спектральной линии Au 267.595 от времени при регистрации опытной линейкой БЛПП-2000, расположенной в 4-м порядке дифракции спектрометра СТЭ-1 (а), и линейкой БЛПП-369М1, расположенной в 5-м порядке (б). Время экспозиции 4 мс

На рис. 4.б приведена зарегистрированная вспышка продолжительностью меньшей или равной времени экспозиции, из рисунка видно, что импульсный отклик по времени при регистрации опытной линейкой имеет вид прямоугольной функции, тогда как для типовой линейки – вид затухающей экспоненты, размывая тем самым сигнал по времени. В модели [7] импульсный отклик по времени не учитывался. В то время как, для опытной линейки отсутствие учёта формы импульсного отклика по времени не должно существенно повлиять на расчетное значение ОСШ, для типовой – ведёт к завышению расчетного значения ОСШ. В результате выигрыш опытной линейки перед типовой на практике оказался больше, чем при моделировании.

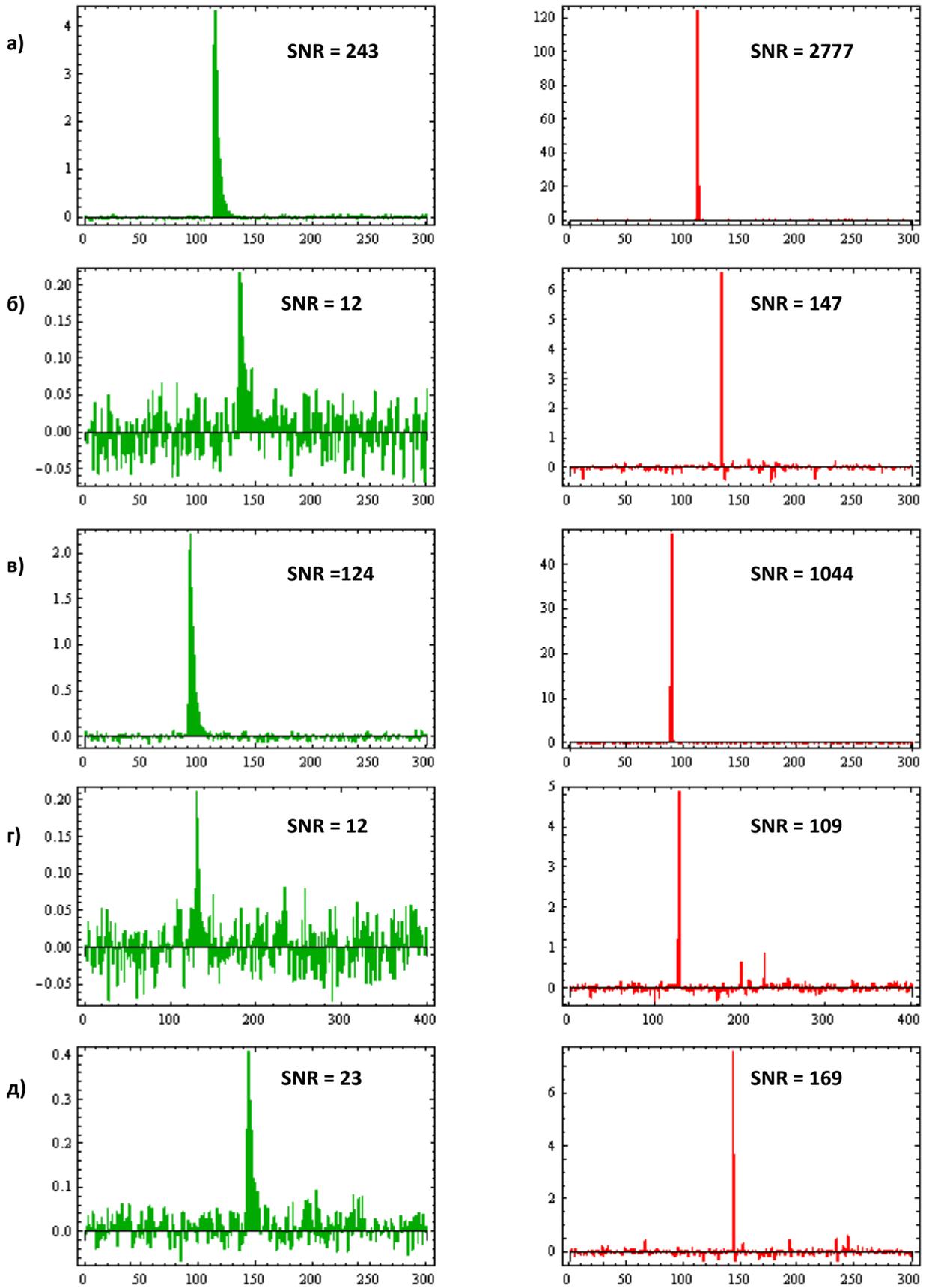


Рис. 4. Интенсивность спектральной линии Au 267.595 от номера накопления соответствующие 5-ти вспышкам рис. 2,а при регистрации типовой линейкой (зеленым слева) и опытной линейкой (красным справа)

Схема нового быстродействующего анализатора МАЭС с 4-мя опытными линейками БЛПП-2000

Экспериментальное сравнение показало, что использование опытной линейки БЛПП-2000 в САЭС может на порядок снизить пределы обнаружения по сравнению с типовой линейкой. Актуальным является разработка нового быстродействующего анализатора МАЭС для сцинтилляционного анализа с использованием этой линейки.

Новый анализатор был создан по схеме с параллельным чтением линеек в сборке также, как и рассмотренный в [2], однако, для достижения наилучших значений шумов чтения, формирователь уровня управляющих сигналов, усилитель и АЦП расположены в непосредственной близости с кристаллом линейки.

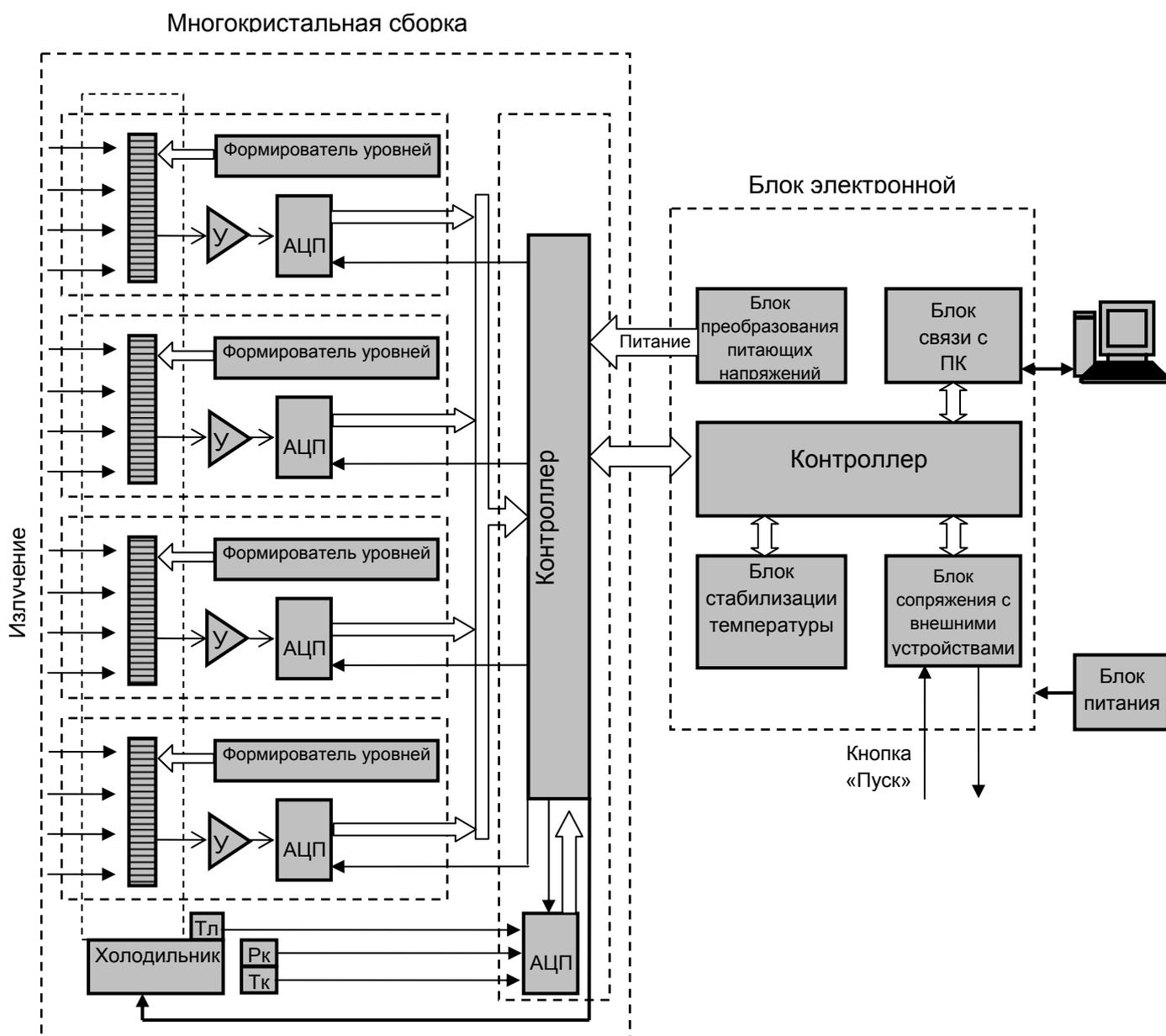


Рис. 5. Структурная схема быстродействующего анализатора МАЭС с линейками БЛПП-2000

Структурная схема нового анализатора МАЭС представлена на рис.5. Она состоит из многокристалльной сборки (МС) линеек БЛПП-2000 и блока электронной регистрации (БЭР). МС состоит из нескольких однокристалльных плат, кристаллы которых расположены на

едином охлаждаемом основании, и платы мультиплексора. Излучение, падающее на фоточувствительную область МС, преобразуется линейками фотодиодов в электрический сигнал. Выходной сигнал каждой линейки усиливается усилителем (У) и преобразуется в цифровой сигнал посредством отдельного АЦП. Мультиплексирующая плата объединяет данные со всех линеек и показания датчиков МС, передавая их в блок электронной регистрации. Эта плата обеспечивает синхронную работу формирователей уровней всех линеек.

Формирователь уровней управляет экспозицией линеек и считыванием данных с них в соответствии с сигналами контроллера МС. Холодильник Пельтье предназначен для поддержания стабильной рабочей температуры линеек.

Контроллер БЭР осуществляет координацию работы прибора в целом, в зависимости от команд, поступающих от компьютера через блок связи с ПК. Он управляет работой МС, отправляет данные с линеек в компьютер, предоставляет данные для работы блока стабилизации температуры и блока сопряжения с внешними устройствами. Блок связи с ПК предназначен для обмена управляющими командами и данными между контроллером и программным обеспечением для проведения САЭС под управлением ПО «Атом». Блок стабилизации температуры, получая данные о требуемой и текущей температуре линеек, регулирует ток в холодильнике Пельтье. Блок сопряжения с внешними устройствами предназначен для подключения кнопки «Пуск», управления источником возбуждения спектра, шторкой входной щели и другими устройствами.

Поскольку каждая линейка выполнена в виде отдельной платы со своим формирователем уровней управляющих сигналов и АЦП, то анализатор МАЭС в зависимости от решаемой задачи может состоять из различного количества таких плат, расположенных по кругу Роуланда (спектрометр «Гранд») так и в несколько рядов для спектрометров со скрещенной дисперсией (СТЭ-1).

Для связи с компьютером использован сетевой интерфейс Gigabit Ethernet, данные передаются посредством протокола TCP/IP, что позволяет использовать в сборках до 8-ми линеек при времени экспозиции 0.4 мс. При необходимости использования большего числа линеек, данная схема масштабируется, путем подключения нескольких МС и БЭР через коммутатор Gigabit Ethernet к компьютеру. Для синхронизации между сборками в таком случае используется встроенный в командный протокол управления анализаторами МАЭС механизм синхронизации, основанный на использовании широковещательных UDP пакетов.

Заключение

Получены теоретически и экспериментально отношения сигнал-шум регистрации одних и тех же вспышек спектральных линий линейками БЛПП-2000 и БЛПП-369М1. Эксперимент проведён путём регистрации сцинтилляций спектральной линии Au 267.595 при возбуждении природной порошковой пробы по методу просыпки-вдувания.

Показано, что отношение сигнал-шум вспышек, зарегистрированных линейкой БЛПП-2000 выше, чем линейкой БЛПП-369М1 в 3.5 раза (теоретически) и более чем 10 раз (экспериментально).

Созданы быстродействующие анализаторы МАЭС со сборками из 4-х линеек БЛПП-2000 для спектрометров СТЭ-1 и «Гранд» с минимальным временем экспозиции 0.4 мс. Планируются испытания разработанных анализаторов при проведении сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа природных порошков.

Литература

1. *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.
2. *Селюнин Д.О., Бабин С.А., Лабусов В.А.* Высокоскоростные анализаторы МАЭС с интерфейсом Gigabit Ethernet // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 39-43.
3. *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.
4. *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.
5. *Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е.* Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 24-33.
6. *Лабусов В.А., Бехтерев А.В.* Линейки фотодиодов – базовые элементы многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 7-12.
7. *Бабин С.А., Лабусов В.А.* Оценка оптимальных параметров многоэлементных твердотельных детекторов для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 1. С. 40-49.
8. *Шаталов И.Г., Косых В.П., Лабусов В.А., Неклюдов О.А.* Алгоритм обработки последовательности атомно-эмиссионных спектров во времени для снижения пределов обнаружения элементов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 7. С. 38-43.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ ЭКСПОЗИЦИИ ПРИ РЕГИСТРАЦИИ ВСПЫШЕК СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

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

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: labusov@vmk.ru

Аннотация

Экспериментально подтверждена адекватность теоретической модели, предложенной ранее для расчёта зависимости отношения сигнал-шум вспышек спектральных линий от времени экспозиции твердотельных детекторов излучения, получаемых при проведении сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа. Экспериментальная проверка проводилась как с модельными вспышками, полученными с помощью светодиодов, так и с реальными вспышками линии золота Au 267.595нм, полученными при возбуждении спектра эмиссии природной порошковой пробы, вводимой по способу просыпка-вдувание.

Введение

В настоящее время для экспрессного и высокочувствительного определения содержания микропримесей в порошковых геологических пробах расширяется использование способа сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа (САЭС), пределы обнаружения элементов которого существенно ниже классического способа атомно-эмиссионного спектрального анализа, использующего интегральную регистрацию интенсивности спектральных линий [1,2]. Для реализации этого способа созданы высокоскоростные анализаторы для получения последовательностей атомно-эмиссионных спектров на основе многоэлементных твердотельных детекторов излучения (ТДИ) [3,4].

Пределы обнаружения элементов определяются отношением сигнал-шум (ОСШ), где сигналом является выходной сигнал многоэлементных ТДИ от вспышки (сцинтилляции) спектральной линии, а шум – среднеквадратическое отклонение сигнала (СКО) в её отсутствии. В работе [5] теоретически получены зависимости ОСШ вспышки, имеющей форму функции Гаусса, от времени экспозиции и параметров ТДИ. Эти зависимости важны для получения наиболее низких пределов обнаружения методом САЭС, поэтому они нуждаются в экспериментальном подтверждении.

Проведение экспериментов с реальными пробами затруднено. Так, для получения вспышек спектральных линий с одной длительностью нужно использовать пробу, например, золота со сферическими частицами диаметром в пределах от 1 до 10 мкм с минимальным его разбросом. Получить такую пробу крайне сложно, поэтому в эксперименте для имитации вспышек спектральной линии можно использовать электрически управляемый источник света, например, светодиод, излучение которого фокусируется на поверхность ТДИ таким образом, чтобы его пространственное распределение было идентично форме спектральной линии. Вспышки излучения светодиода можно синхронизовать со временем экспозиции ТДИ. Однако зависимость интенсивности его излучения от времени трудно получить в форме функции Гаусса, что затрудняет прямое сравнение экспериментальных результатов с теоретическими, полученными в работе [5]. С помощью светодиода легко получить вспышки прямоугольной формы. Если в соответствии с моделью, используемой в [5], получить

теоретическую зависимость ОСШ таких всплесков от времени экспозиции, то возможна её экспериментальная проверка.

Цель настоящей работы – получение и сравнение теоретической и экспериментальной зависимостей отношения сигнал-шум всплесков спектральных линий прямоугольной формы от времени экспозиции опытной линейки БЛПП-2000. Положительные результаты такого сравнения подтверждают адекватность модели расчёта, используемой в работе [5], и, косвенно, полученные в этой работе теоретические зависимости. Сравнение теоретической и экспериментальной зависимости для всплесков частиц природной порошковой пробы. Результаты сравнения позволят непосредственно проверить модель расчета [5].

Вывод формулы ОСШ для всплески прямоугольной формы

ОСШ (SNR) при регистрации всплесков определяется формулой [5]

$$SNR = \frac{n_{sc}}{\sqrt{i_{bk,d}\tau + \sigma_{rd}^2}}, \quad (4)$$

где $i_{bk,d}$ – сумма темнового тока и фототока спектрального фона, τ – время экспозиции, σ_{rd} – СКО шума чтения, n_{sc} – количество электронов, накопленное ячейкой ТДИ от всплески за время экспозиции.

В зависимости от положения всплески относительно начала экспозиции n_{sc} принимает два крайних значения:

$$n_{sc,max} = \int_{-\tau/2}^{\tau/2} i_{sc}(t) dt, \quad (5)$$

$$n_{sc,min} = \int_0^{\tau} i_{sc}(t) dt, \quad (6)$$

где $n_{sc,max}$ – наибольшие значения n_{sc} , которое достигается при совпадении центра всплески спектральной линии с серединой времени экспозиции, а $n_{sc,min}$ – наименьшие значения n_{sc} , которое достигается при совпадении центра всплески с началом (или концом) времени экспозиции.

Изменение фототока за время экспозиции имеет вид прямоугольной функции

$$i_{sc}(t) = \begin{cases} n_{sc}^{tot}, & t \in [-t_{HM}/2; t_{HM}/2] \\ 0, & t \in (-\infty; -t_{HM}/2) \cup (t_{HM}/2; \infty) \end{cases}, \quad (7)$$

где t_{HM} – ширина функции прямоугольного импульса (продолжительность всплески), n_{sc}^{tot} – общее количество фотоэлектронов, порожденных всплеской в фотоячейке. Из (1) получим значения ОСШ, соответствующие $n_{sc,max}$ и $n_{sc,min}$ соответственно

$$SNR_{max} = \begin{cases} \frac{n_{sc}^{tot}\tau}{t_{HM}\sqrt{i_{bk,d}\tau + \sigma_{rd}^2}}, & 0 < \tau \leq t_{HM} \\ \frac{n_{sc}^{tot}}{\sqrt{i_{bk,d}\tau + \sigma_{rd}^2}}, & \tau > t_{HM} \end{cases}, \quad (8)$$

$$SNR_{min} = \begin{cases} \frac{n_{sc}^{tot}\tau}{t_{HM}\sqrt{i_{bk,d}\tau + \sigma_{rd}^2}}, & 0 < \tau \leq t_{HM}/2 \\ \frac{n_{sc}^{tot}}{2\sqrt{i_{bk,d}\tau + \sigma_{rd}^2}}, & \tau > t_{HM}/2 \end{cases}, \quad (9)$$

Экспериментальное получение зависимости ОСШ от времени экспозиции и её сравнение с теоретической

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Она состоит из периодически вспыхивающего светодиода, имитирующего вспышки спектральной линии; спектрометра «Гранд» [6], построенного по схеме Пашена-Рунге на основе неклассической вогнутой дифракционной решетки и опытной линейки БЛПП-2000, входящей в состав многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС; постоянно светящегося светодиода (фонового светодиода), равномерно освещающего ТДИ для имитации излучения спектрального фона.

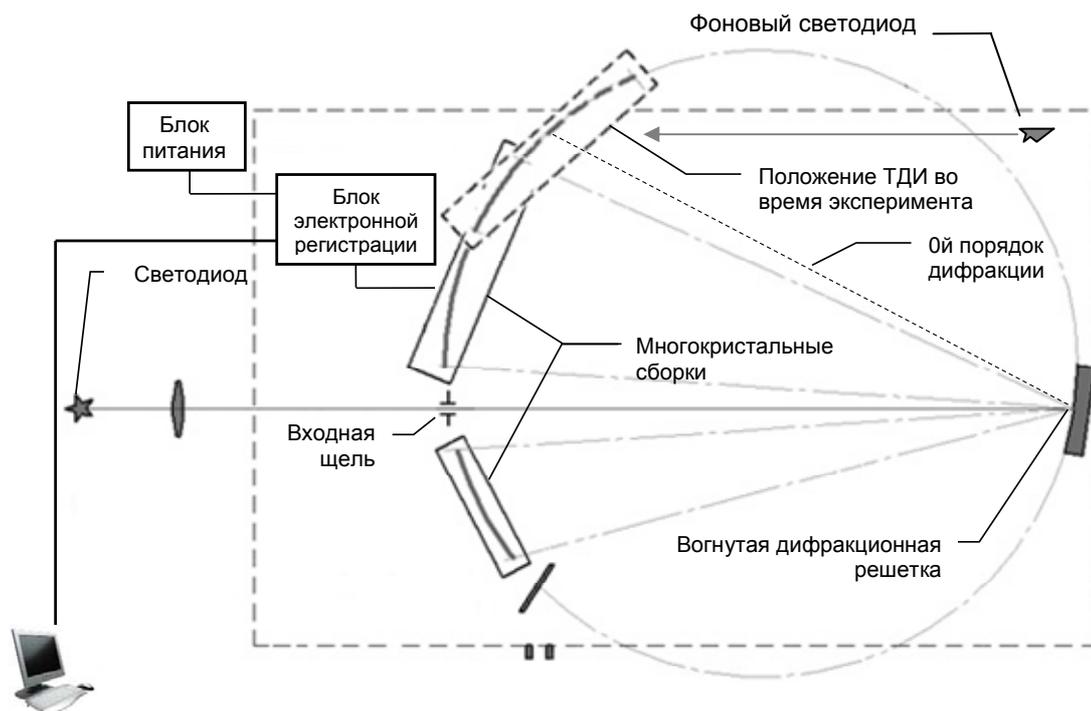


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Излучение, генерируемое светодиодом, с помощью линзы фокусировалось на входной щели, изображение которой с помощью вогнутой дифракционной решетки проектировалось на ТДИ, установленный в нулевой порядок дифракции (рис.1). Форма регистрируемого сигнала была сопоставима с формой спектральных линий эмиссии определяемых элементов. Чтение ТДИ и управление генерацией вспышек светодиода производилась блоком электронной регистрации анализатора МАЭС, что позволило синхронизовать центр вспышки светодиода относительно времени экспозиции. Управление анализатором МАЭС и запись данных производилась с помощью программы «Атом» [7].

Были проведены измерения интенсивности модельной спектральной линии в зависимости от времени. Параметры вспышек линии: длительность – 1 мс, период – 30 мс, интенсивность – примерно на порядок больше предела их обнаружения. При этом отдельно были рассмотрены два случая: в первом – центр вспышки устанавливался на середину времени экспозиции ТДИ, а второй – центр вспышки совпадал с началом экспозиции. Для обоих случаев были измерены временные зависимости интенсивности линии для различных значений времени экспозиции. На рис. 2,а для примера приведены зависимости количества накопленных фотоячейкой электронов за время экспозиции 0.5 мс от времени для первого случая, а на рис. 2,б – для второго. Можно заметить, что в первом случае сигнал от вспышки присутствует в 3-х экспозициях, причём сумма сигналов первой и последней экспозиции

равна средней (с учётом шума), а во втором случае сигнал от вспышки делится пополам между двух экспозиций.

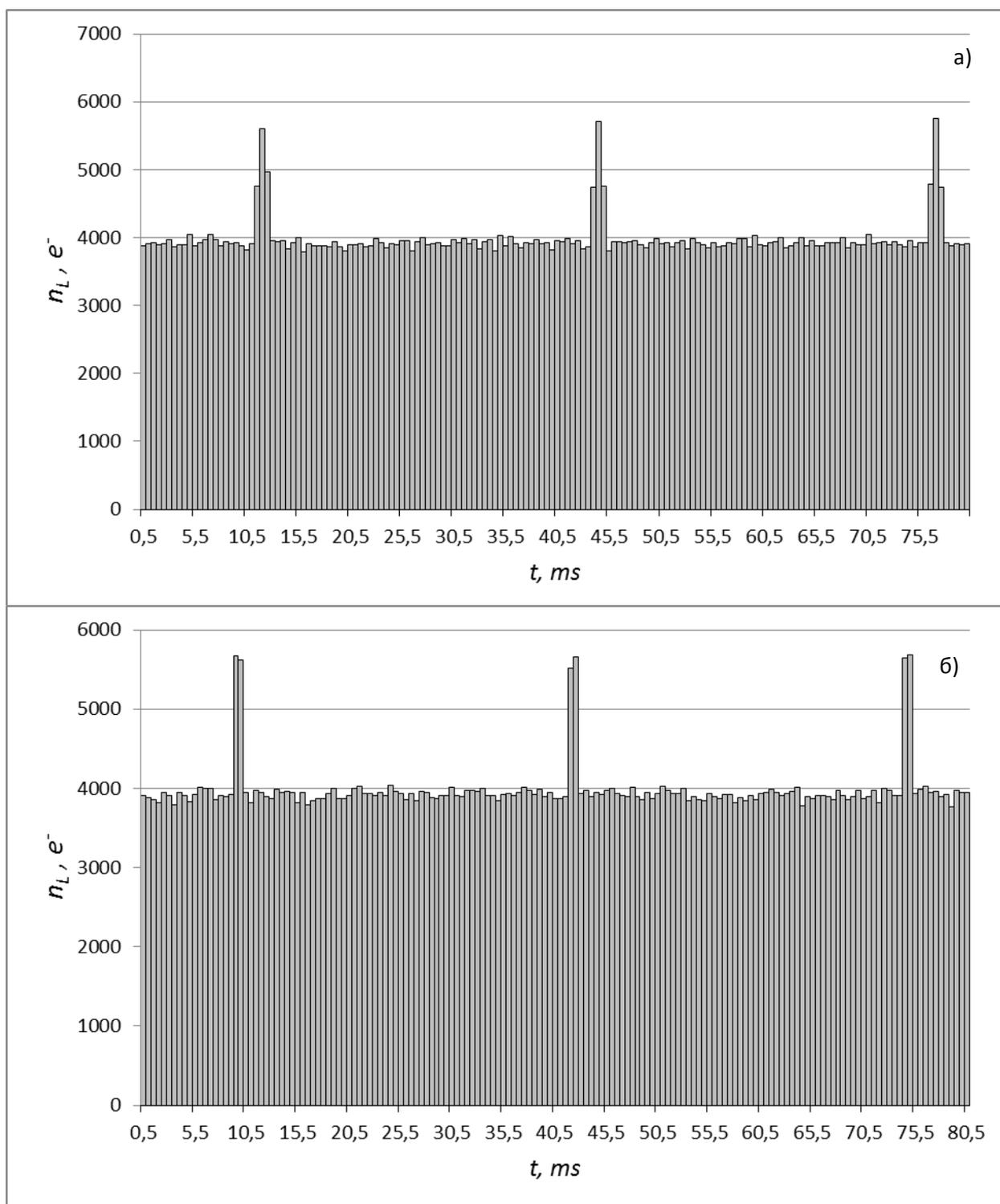


Рис. 2. Зависимость количества накопленных за время экспозиции 0.5 мс фотоячейкой электронов от времени при освещении её светодиодами: а – центр вспышки совпадает с центром экспозиции, б – центр вспышки совпадает с началом экспозиции

Значения n_{sc}^{tot} – были измерены при регистрации вспышек с использованием ТДИ (использовались средние значения по всем измерениям). Значения $i_{bk,d}$ и σ_{rd} были определены из зависимости выходного сигнала от времени экспозиции (рис. 3) и квадрата

СКО выходного сигнала от времени экспозиции (рис. 4) при регистрации в отсутствие вспышек.

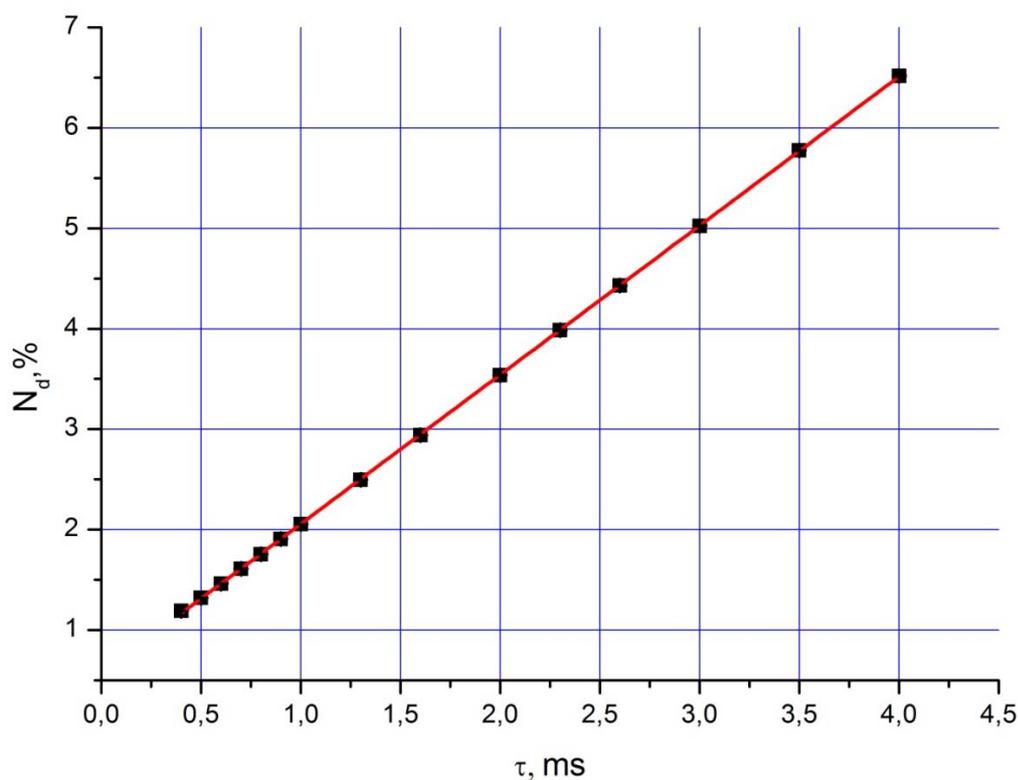


Рис. 3. Зависимость выходного сигнала N_d от времени экспозиции τ

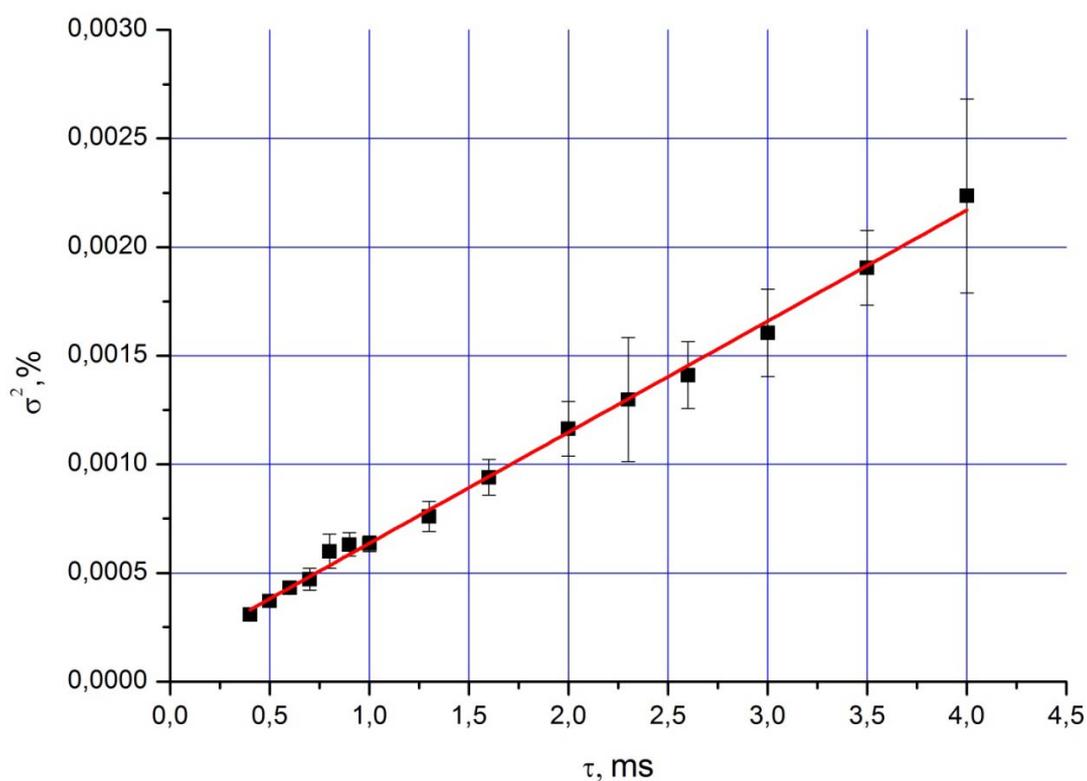


Рис. 4. Зависимость квадрата СКО выходного сигнала от времени экспозиции

Выходной сигнал, зарегистрированный в относительных единицах N_d , состоит из темнового тока I_d , фототока спектрального фона I_{bk} в относительных единицах и значения положения нулевого сигнала N_0 , определяющегося аппаратной составляющей схемы считывания. В программе «Атом» в качестве относительных единиц обычно используются

проценты от максимального сигнала, максимальный сигнал подбирается как наименьший, не превышающий порог насыщения всех каналов многокристальной ТДИ.

$$N_d[\%] = I_{bk,d} \left[\frac{\%}{ms} \right] \tau[ms] + N_0[\%]. \quad (10)$$

Выходной сигнал, измеренный в относительных единицах $I_{bk,d}$, можно перевести в темновой ток в электронах $i_{bk,d}$, зная коэффициент перевода k . Тогда формула (7) имеет вид:

$$N_d[\%] = i_{bk,d} \left[\frac{e^-}{ms} \right] k \left[\frac{\%}{e^-} \right] \tau[ms] + N_0[\%], \quad (11)$$

СКО измеренного выходного сигнала состоит из СКО дробового шума, зависящего от уровня самого сигнала и СКО шума чтения:

$$\sigma^2[e^-] = i_{bk,d} \left[\frac{e^-}{ms} \right] \tau[ms] + \sigma_{rd}^2[e^-]. \quad (12)$$

Умножив обе части выражения (9) на квадрат коэффициента перевода получим выражение для СКО шума сигнала в процентах:

$$\sigma^2[\%] = i_{bk,d} \left[\frac{e^-}{ms} \right] k^2 \left[\frac{\%}{e^-} \right] \tau[ms] + \sigma_{rd}^2[\%]. \quad (13)$$

Из зависимостей (8) и (10) выразим коэффициент перевода k :

$$k \left[\frac{\%}{e^-} \right] = \frac{\sigma^2[\%] - \sigma_{rd}^2[\%]}{N_d[\%] - N_0[\%]}. \quad (14)$$

Значения $\sigma_{rd}^2[\%]$ и $N_0[\%]$ были получены из зависимостей $\sigma^2[\%]$ от τ и $N_d[\%]$ от τ соответственно.

На рис. 3 и рис. 4 в качестве примера приведены такие зависимости для одного из каналов ТДИ. Они были аппроксимированы методом наименьших квадратов линейными уравнениями (7) и (10):

$$N_d[\%] = 1,485 \cdot \tau + 0,571; \quad (15)$$

$$\sigma^2[\%] = 5 \cdot 10^{-4} \cdot \tau + 1,25 \cdot 10^{-4}. \quad (16)$$

Из полученных уравнений определяем коэффициент перевода $k = 2970 e^-/\%$. Используя коэффициент, находим значения $i_{bk,d}$ и σ_{rd} в электронах: $\sigma_{rd} = 33 e^-$, $i_{bk,d} = 4410 e^-$.

В таблице приведены измеренные значения, усредненные по нескольким экспериментам.

Таблица. Параметры, использованные в эксперименте

$n_{sc}^{tot} e^-$	3465
$i_{bk,d} e^-/ms$	4453
$\sigma_{rd} e^-$	33

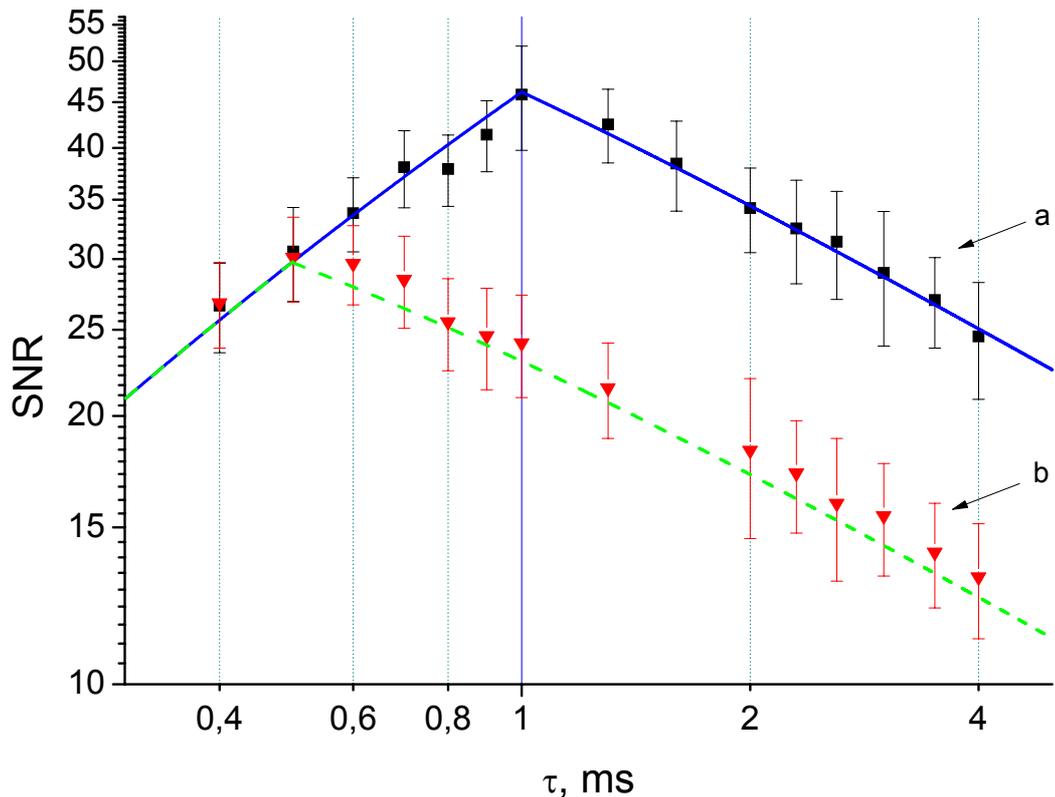


Рис. 5. Зависимость ОСШ (SNR) от времени экспозиции при регистрации вспышки длительностью $t_{HM} = 1$ мс, центр которой: а – совпадает с серединой времени экспозиции, б – с началом экспозиции

По полученным экспериментальным зависимостям интенсивности вспышек от времени были построены зависимости ОСШ от времени экспозиции для вспышек, центр которых совпадал с серединой времени экспозиции (рис.5,а), и с началом времени экспозиции (рис.5,б). За интенсивность бралось максимальное значение интенсивности зарегистрированной вспышки. Шум считался как СКО интенсивности в промежутках времени, когда вспышки отсутствовали. Используя выражения (5) и (6) были рассчитаны теоретические значения этих же зависимости исходя из параметров вспышек и параметров ТДИ. Полученные кривые отложены на рис. 5 в виде линий вместе с экспериментальными данными. Видно, что экспериментальные данные накладываются на расчетные с точностью до случайной погрешности измерения. Следовательно, можно сделать вывод, что модель, представленная в [5] и использованная для вывода формул (5) и (6) хорошо согласуется с экспериментом.

Кроме того, из (5) и (6) можно сделать вывод, что если форма вспышки имеет прямоугольный вид, то оптимальное время экспозиции (экстремум функции SNR от τ) равняется t_{HM} для случая, когда центр вспышки совпадает с серединой времени экспозиции, и $t_{HM}/2$ для случая, когда центр вспышки совпадает с началом экспозиции. В качестве примера на рис.6 приведена зависимость SNR_{max} от τ для вспышки продолжительностью 0.6 мс. Максимум зависимости соответствует 0.6 мс. Во время САЭС важна информация о каждой даже самой слабой вспышке, поэтому следует оптимальное время экспозиции выбирать для самого худшего из возможных вариантов положения вспышки относительно начала экспозиции, т.к. остальные будут заведомо лучше него. Следовательно, для вспышек прямоугольной формы продолжительностью t_{HM} оптимальное время экспозиции будет равняться $t_{HM}/2$.

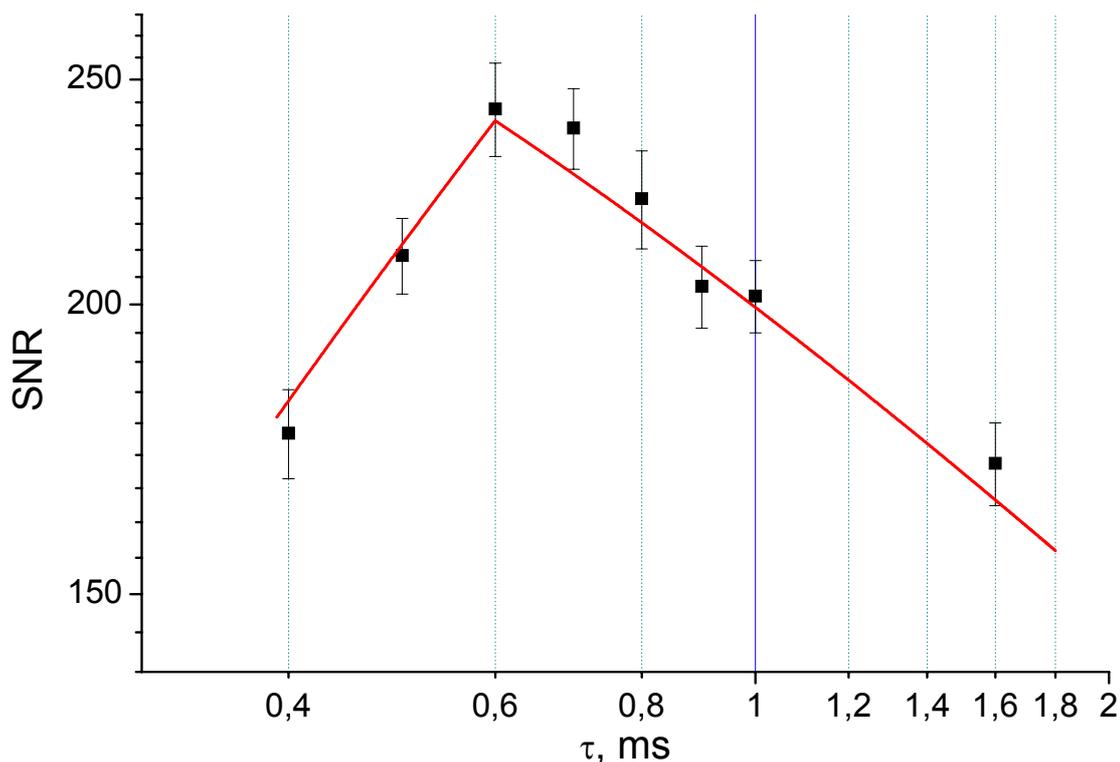


Рис. 6. Зависимость ОСШ (SNR) от времени экспозиции при регистрации вспышки длительностью $t_{HM} = 0.6$ мс, центр которой совпадает с серединой времени экспозиции

Экспериментальное получение зависимости ОСШ от времени экспозиции на реальных вспышках частиц золота и её сравнение с теоретической зависимостью

При анализе природных геологических проб методом САЭС регистрируемые вспышки анализируемого элемента имеют различную продолжительность и интенсивность, а начало вспышек не синхронно началу времени экспозиции. Для того чтобы построить зависимость ОСШ от времени экспозиции на основе данных, полученных в ходе прожига природных геологических проб, был проведен следующий эксперимент. Природная порошковая проба возбуждалась с помощью электродуговой установки для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» [8], условия возбуждения были типовые: графитовые электроды, переменный ток 20 А, частота 100 Гц. В качестве диспергирующего устройства использовался спектрометр СТЭ-1. На выходе СТЭ-1 были установлены две линейки фотодиодов таким образом, чтобы спектральная линия золота Au 267.595 регистрировалась одновременно обеими линейками, расположенными в 4-м и 5-м порядках дифракции спектрометра. Линейка, расположенная в 5-м порядке регистрировала интенсивность спектральной линии золота на минимальном времени экспозиции – 0.4 мс, время экспозиции для линейки, расположенной в 4-м порядке дифракции варьировалось между сериями экспериментов и устанавливалось от 0.4 мс до 4 мс. Например, на рис. 7,а показана последовательность спектров, зарегистрированная линейкой в 5-м порядке дифракции на времени экспозиции 0.4 мс, на рис. 7,б эта же последовательность спектров, зарегистрированная линейкой из 4-го порядка, со временем экспозиции 3 мс.

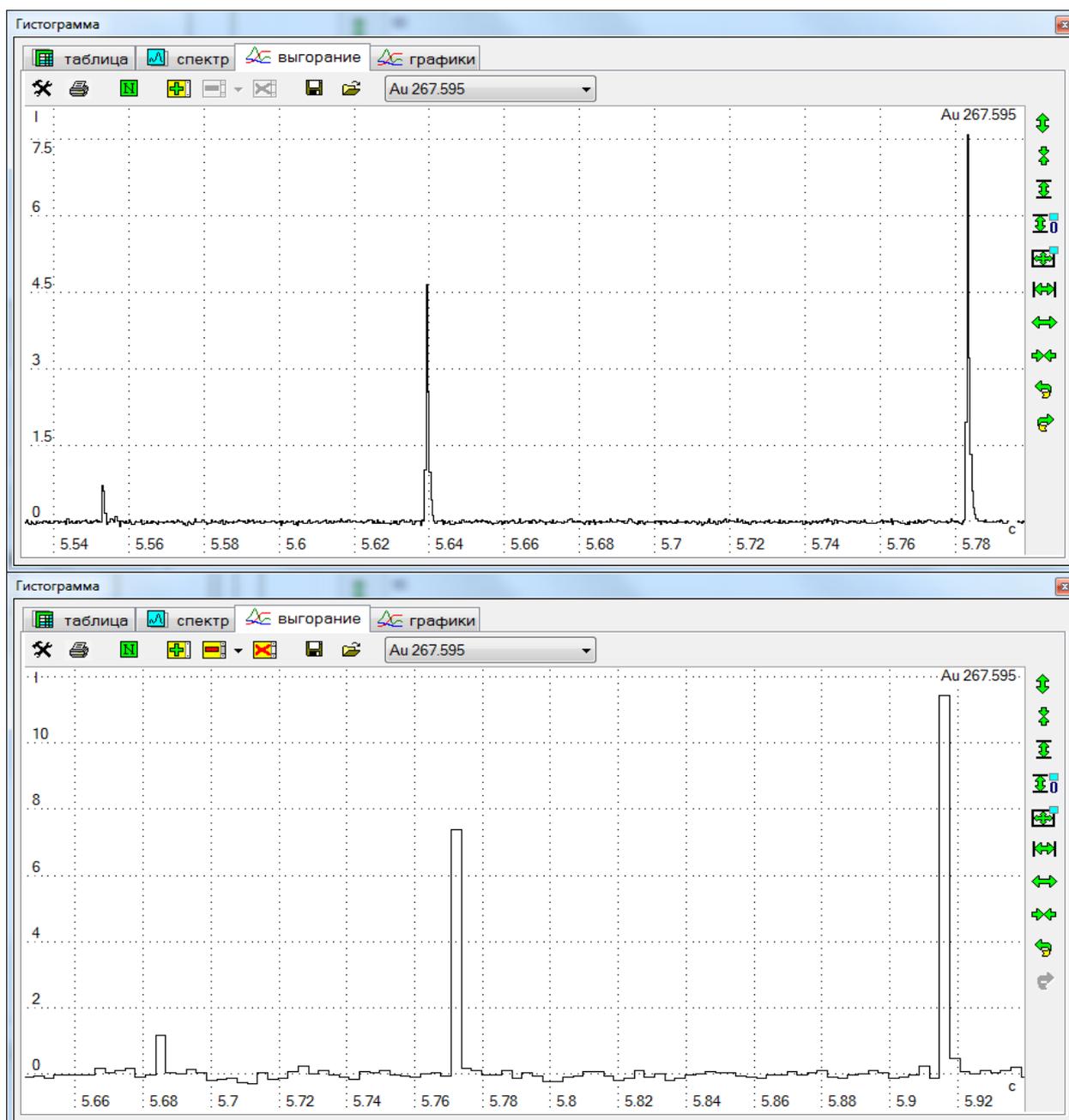


Рис. 7. Изменение интенсивность спектральной линии Au 267.595 от времени:
 а – время экспозиции 0,4мс, б) – время экспозиции 3мс

Обработка последовательностей спектров для двух линеек велась расширенным алгоритмом ПО «Атом» [9]. Для каждой вспышки, зарегистрированной линейкой со временем экспозиции 0.4 мс, находилась соответствующая вспышка, зарегистрированная линейкой, время экспозиции которой выбиралось в начале эксперимента, и находилось отношение их ОСШ. Такой приём позволяет произвести нормировку всех вспышек по их яркости (количеству фотоэлектронов от вспышки n_{sc}). Продолжительность вспышек оценивалась по последовательностям спектров, зарегистрированных линейкой, работающей со временем экспозиции 0.4 мс.

В эксперименте использовалась производственная проба «НК» с концентрацией золота 7 г/т, распределение по крупностям частиц в пробе было таково, что при её прожиге наибольшее количество вспышек имело продолжительность меньше чем 1.2 мс. Для набора достаточной статистической информации в анализе отбирались вспышки,

зарегистрированные линейкой, расположенной в 5-м порядке, с формой, показанной на рис. 8, то есть регистрируемые в трех накоплениях с явным максимумом во втором накоплении. Такие вспышки должны приблизительно соответствовать случаю, когда максимум интенсивности вспышки совпадает с серединой времени экспозиции. Поскольку регистрация вспышек велась со временем экспозиции 0.4 мс, то об их продолжительности можно сказать только то, что она лежит в диапазоне от 0.4 мс до 1.2 мс.

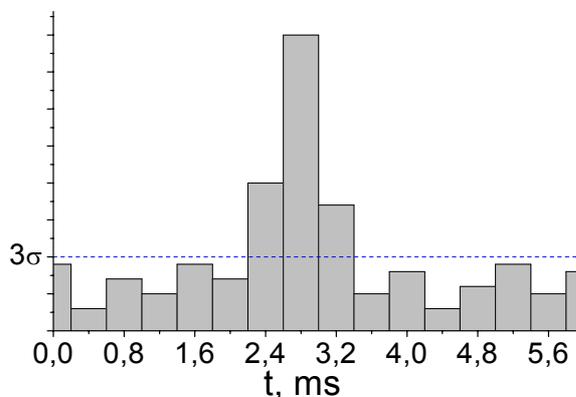


Рис. 8. Форма вспышек, отбравшихся в эксперименте

Для отобранного набора вспышек, зарегистрированных линейкой, расположенной в 5-м порядке дифракции, находилась эта же вспышка, зарегистрированная линейкой, расположенной в 4-м порядке дифракции с другим временем экспозиции. Находилось отношение ОСШ вспышки, зарегистрированной на определенном времени экспозиции, к ОСШ той же вспышки, зарегистрированной на времени 0.4 мс. На каждом времени экспозиции из диапазона 0.4 – 4 мс вспышек было множество, поэтому определялось среднее значение по таким отношениям. На рис. 9 точками приведено среднее значение отношений ОСШ в зависимости от времени экспозиции. Доверительный интервал для точек соответствует утроенному среднеквадратическому отклонению отношений ОСШ от их среднего для данного времени экспозиции.

Вспышки, соответствующие отобранным из 5-го порядка дифракции, зарегистрированные линейкой, находящейся в 4-м порядке дифракции имели форму отличную от показанной на рис. 8. Для этих вспышек не производилось отбора, в результате начало вспышки соотносилось с началом времени экспозиции случайным образом.

Зависимость ОСШ от времени экспозиции для вспышки, изменение интенсивности по времени которой имеет вид функции Гаусса и максимум интенсивности которой расположен случайным образом относительно начала времени экспозиции, определяется следующим выражением:

$$SNR_{eff} = \frac{n_{sc}^{tot} \left(Erf \left[2\sqrt{Ln 2} \cdot \tau / t_{HM} \right] + t_{HM} / (2\tau\sqrt{\pi Ln 2}) \cdot \left(Exp \left[-4\tau^2 Ln 2 / t_{HM}^2 \right] - 1 \right) \right)}{\sqrt{\tau \cdot i_{bk,d} + \sigma_{rd}^2}}. \quad (17)$$

Формула получена согласно работе [5] путем усреднения количества электронов, накопленных за время экспозиции по всем сдвигам фаз между началом экспозиции и серединой вспышки.

Точки на графике зависимости относительного ОСШ от времени экспозиции (рис. 9) были аппроксимированы методом наименьших квадратов функцией (14), показанной красным цветом.

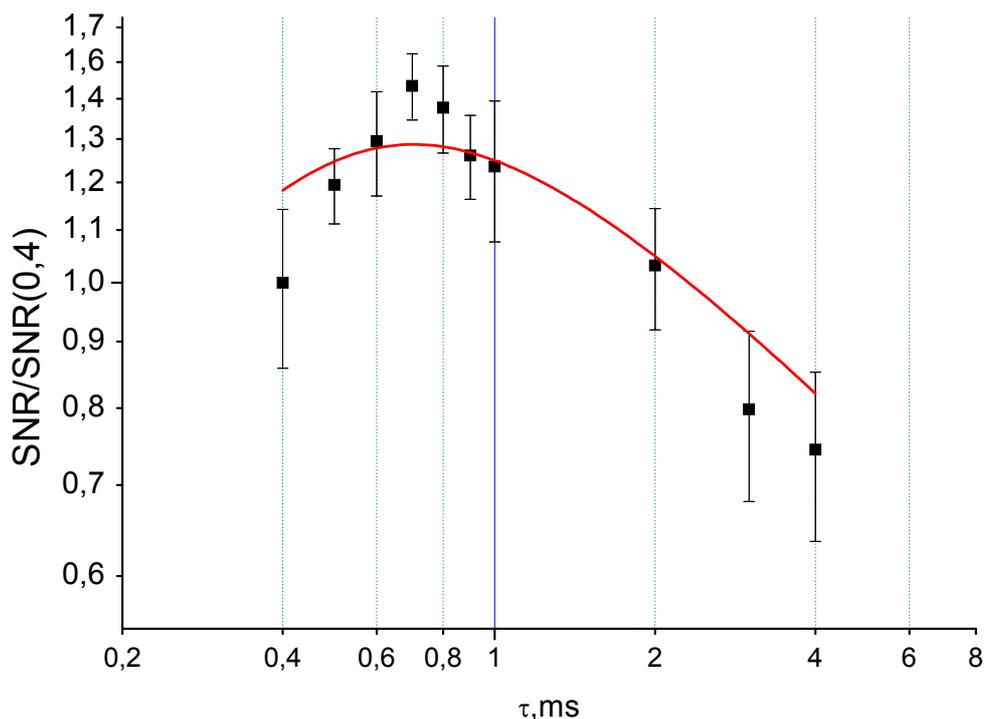


Рис. 9. Зависимость относительного ОСШ – $SNR(\tau)/SNR(0,4ms)$ от времени экспозиции τ (точками) для множества отобранных вспышек, вместе с аппроксимирующей кривой SNR_{eff} (красным)

Параметр продолжительности вспышки для аппроксимирующей кривой (14) равнялся $t_{HM} = 0.66$ мс. Максимумы аппроксимирующей кривой и экспериментальных данных равняются приблизительно 0.7 мс. Из рис. 9 видно, что, хотя характер теоретической кривой (14) и положение экспериментальных точек похожи, тем не менее, они имеют сильные расхождения в абсолютных значениях. Это можно объяснить тем, что в эксперименте использовались короткие вспышки, точно измерить продолжительность которых было невозможно. Поэтому экспериментальные данные соответствуют диапазону продолжительностей вспышек, в то время как формула (14) получена для вспышек фиксированной продолжительности. Можно заключить, что оптимальное время экспозиции приблизительно равняется средней продолжительности вспышек из отобранного диапазона длительностей вспышек (0.4 – 1.2 мс).

Заключение

В ходе работы была выведена формула зависимости отношения сигнал-шум для вспышек спектральных линий прямоугольной формы от времени экспозиции ТДИ. В качестве параметров использовались: продолжительность вспышки; количество фотоэлектронов, порожденных вспышкой; сумма темнового тока и фототока спектрального фона; время экспозиции; шум чтения. Рассмотрены два случая: середина вспышки совпадает с серединой и началом времени экспозиции.

Проведены экспериментальные измерения отношения сигнал-шум моделируемой спектральной линии в зависимости от времени экспозиции ТДИ. Сравнение теоретических и экспериментальных данных показало, что модель, представленная в [5] и использованная для вывода формул (5) и (6) хорошо согласуются с экспериментом.

Показано, что оптимальное время экспозиции для получения максимального значения отношения сигнал-шум больше всего зависит от длительности вспышки. Поэтому следует выбирать оптимальное время экспозиции для самого худшего случая, когда центр вспышки совпадает с серединой времени экспозиции. Это время равняется половине длительности вспышки $t_{HM}/2$.

Проведены измерения относительного ОСШ для реальных вспышек линии золота Au 267.595нм на природных образцах геологических проб. Положение экспериментальных точек и теоретическая кривая, построенная по модели [5] имеют схожий характер. Положение оптимального времени экспозиции приблизительно равняется средней продолжительности вспышки для частиц рассматриваемой крупности.

Литература

1. *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.
2. *Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е.* Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 24-33.
3. *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. *Селюнин Д.О., Бабин С.А., Лабусов В.А.* Высокоскоростные анализаторы МАЭС с интерфейсом Gigabit Ethernet // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 39-43
5. *Бабин С.А., Лабусов В.А.* Оценка оптимальных параметров многоэлементных твердотельных детекторов для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 1. С. 40-49
6. *Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Гаранин В.Г.* Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. С. 7-13.
7. *Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Панкратов С.В., Ващенко П.В.* Современное программное обеспечение для проведения АЭС анализа. Программа «Атом» // Материалы XIII международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». 2013. С. 58-59.
8. *Гаранин В.Г., Ращенко В. В.* Программируемые генераторы для возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 54-58.
9. *Шаталов И.Г., Косых В.П., Лабусов В.А., Неклюдов О.А.* Алгоритм обработки последовательности атомно-эмиссионных спектров во времени для снижения пределов обнаружения элементов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 7. С. 38-43.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА ФТОРЦИРКОНАТА КАЛИЯ

Д.Г. Лисиенко, М.А. Домбровская, Е.С Голик.

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

Фторцирконат калия (ФЦК) является продуктом переработки циркона при взаимодействии с бифторидом или фторсиликатом калия. ФЦК используют как исходное соединение в технологии очистки циркония. Поэтому одним из основных требований к качеству соли является возможно меньшее содержание примесных компонентов, обуславливающее степень чистоты металлического циркония.

Контроль состава ФЦК в основном выполняют физическими методами анализа – рентгено-флуоресцентным и атомно-эмиссионным, требующими для градуировки средств измерений применения стандартных образцов состава (СО) фторцирконата. Для синтеза материалов СО необходимо использовать фторцирконат калия высокой чистоты с обязательным установлением в нем концентрации аттестуемых элементов. В связи с достаточной растворимостью ФЦК анализ соли может быть выполнен методами с применением индуктивно связанной плазмы в эмиссионном и масс-спектрометрическом вариантах. Однако в обоих методах возникают сложности с определением кремния совместно с другими элементами и низких концентраций железа (не более $10^{-4}\%$ в соли). Работа посвящена изучению и выбору оптимальных условий определения Al, Fe, Sn, Si и Ti во фторцирконате калия методом фракционной дистилляции с дуговым возбуждением спектра. В качестве базовой использована спектральная методика анализа ФЦК, разработанная на ОАО «ЧМЗ» и аттестованная в качестве отраслевой инструкции (ОИ). Измерения выполнены на спектрометре PGS-2, оснащённом многоканальным анализатором атомно-эмиссионных спектров (МАЭС) и дуговым генератором Везувий.

В связи с высоким содержанием калия в исходном фторцирконате в ОИ предложено в качестве спектроскопического буфера использовать порошковый графит, вводимый в пробы для анализа в соотношении 1:1. В ходе линейных экспериментов на модельной пробе изучены основные условия методики: глубина кратера электрода, в который помещают анализируемую пробу; масса пробы и ее положение в кратере; соотношение ФЦК с графитом. Все исследования выполнены методом временных разверток, позволившим установить оптимальное время экспозиции. Выбраны следующие условия измерений: глубина кратера электрода 7 мм; масса пробы 85 мг; соотношение ФЦК с графитом 9:1; время экспозиции 40 с. Реализация оптимальных условий измерений относительно рекомендованных в ОИ, позволила увеличить сигналы аналитов от 2 до 4 раз, что приведет к снижению нижней границы определяемых содержаний контролируемых примесей и уменьшению продолжительности анализа.

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФОСФАТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ И ПРИМИСЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ РЕГЕНЕРАЦИИ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

М.И. Хамдеев, О.Н. Васильева, В.М. Чистяков

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

Важным направлением комплексных исследований по топливному циклу реакторов на быстрых нейтронах являются переработка оборотных продуктов и изучение свойств, методов подготовки и контролируемого хранения высокоактивных твердых отходов (ВАО), образующихся на разных стадиях топливного цикла.

В процессе пироэлектрoхимической регенерации ядерного топлива образуются различные радиоактивные отходы (РАО). В частности фосфатные концентраты продуктов деления и хлоридные соли, которые являются пригодными по своим свойствам материалами для длительного контролируемого хранения РАО.

Для изучения физико-химических свойств подобных материалов необходимо знание их элементного состава.

В работе представлены исследования в обоснование методики атомно-эмиссионного спектрального анализа фосфатных концентратов продуктов деления и примесей, получаемых в процессе регенерации облученного ядерного топлива.

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

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

Для повышения воспроизводимости и минимизации влияния химического состава пробы на правильность результатов анализа было предложено использование спектроскопического носителя $BaCl_2$.

Сопоставлением характера кривых «испарения–возбуждения» показано, что физико-химические свойства образцов сравнения и проб, в присутствии спектроскопического буфера - угольного порошка и носителя $BaCl_2$, не влияют на условия возбуждения.

Выбраны оптимальные масса пробы (20 мг), размеры электродов типа «рюмка» ($d=4$ мм, $h=3$ мм), сила тока 18 А, время экспозиции 30 с. Методом «введено-найдено» на образце, полученным пироэлектрoхимическим путем показана точность анализа, оценена относительная погрешность определений: 6,5-25,0 %.

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ С УЧЕТОМ ФРАКЦИОННОГО ПОСТУПЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ДУГОВОЙ РАЗРЯД

В.Г. Гаранин^{1,2}, О.А. Неклюдов^{1,2}

1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,

2 – Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН

Аннотация

В статье представлен опыт анализа сплавов на основе меди и рутения. Приведены описания параметров, режимов анализа и параметров градуировочных графиков.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ, сплавы, анализатор МАЭС, ПО АТОМ, глобульная дуга.

Большое количество атомно-эмиссионных методик анализа основано на достаточно длительном дуговом возбуждении спектров исследуемых проб, находящихся в расплавленном состоянии. Существует специальный общепринятый термин для обозначения такого способа анализа – «глобульная дуга».

Хорошие результаты анализа по такому способу достигаются за счет довольно быстрого перевода твердой пробы металла или оксида в расплав непосредственно на графитовом электроде в спектроаналитическом штативе.

При выборе условий для спектрального анализа капли расплава (глобулы) следует учесть размеры графитового электрода, температуру плавления металла, обеспечить теплоотвод достаточный для сохранения глобулы в стабильном состоянии, предотвратить закипание и соскакивание глобулы. При соблюдении указанных условий практически всегда получаются хорошие результаты анализов, удовлетворяющие нормативным требованиям методик анализа [1-5].

Существует достаточно большое количество отработанных методик для анализа по методу глобульной дуги – таким способом анализируют высокочистые медь, свинец, кобальт, никель, золото, платину и другие благородные металлы [1-7]. Как правило, основной расчет аналитического сигнала в таких методиках производится интегральным способом – за все время возбуждения спектра при одном режиме работы генератора дуги.

При работе с анализатором МАЭС в случае применения современной программы АТОМ 3.3 [8,9] возможна дополнительная математическая обработка и учет фракционного поступления элементов в плазму дуги. В качестве примера на рисунке 1 рассмотрим участок интегрального спектра с линией свинца 283,3 нм при анализе рутения. Рутений является очень тугоплавким металлом с температурой плавления более 2330 °С. Очевидно, что условия поддержания стабильной глобулы, образованной расплавленным рутением, должны быть очень энергичными. В частности, в экспериментах, проведенных в г. Красноярске на ОАО «Красцветмет», при анализе металлического рутения была использована дуга постоянного тока с двумя ступенями 10 и 14 ампер, возбуждаемая генератором «Шаровая Молния-40». Длительность ступеней в 45 секунд обеспечила стабильное расплавление и поддержание расплава в режиме равномерного испарения.

В таком режиме анализа легкоплавкие элементы, содержащиеся в исследуемых пробах, должны быстро «покидать» глобулу. Рассмотрим это предположение на примере свинца. Разница интенсивностей линий свинца на Рис.1 визуально заметна, но малозначительна, особенно для пробы с минимальным содержанием свинца 0,00002 %мас (синяя линия) в сравнении с 0,001 %мас (оранжевая линия). Черным цветом обозначен спектр с концентрацией свинца 0,004 %мас.

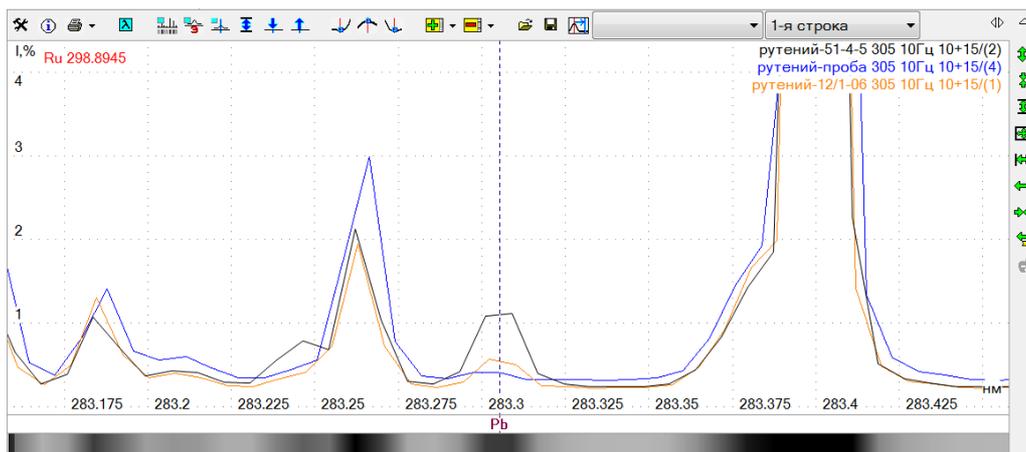


Рис. 1. Участок спектра рутения с линией свинца 283,3 нм

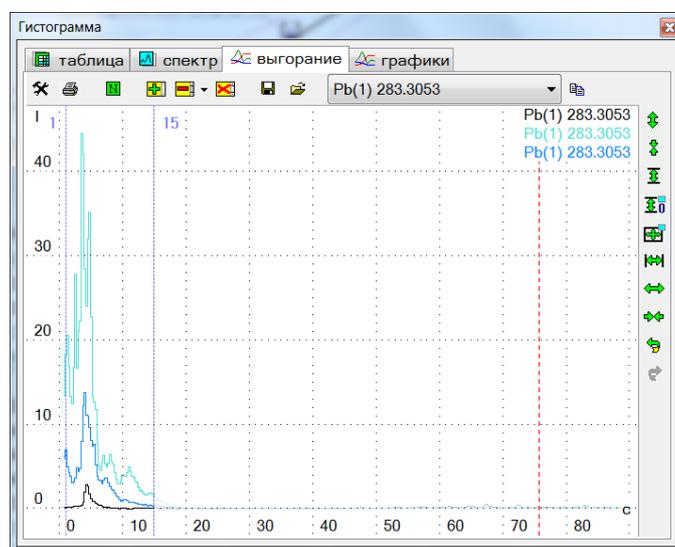
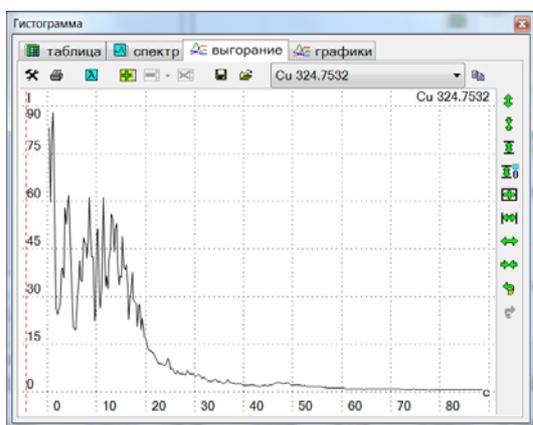
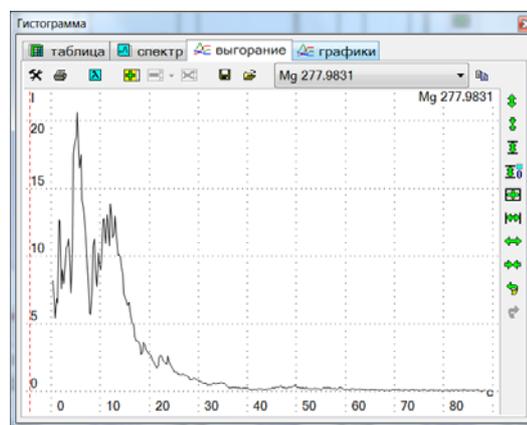


Рис. 2. Записи выгорания для линии свинца 283,3 нм

На рисунке 2 приведены записи выгорания для свинца в пробах рутения с разными концентрациями 0,004 (голубой), 0,001 (синий), 0,00002 (черный) %мас. Хорошо видно, что время излучения свинца составляет всего 15-20 секунд. При температуре плавления 327 °С это вполне объяснимо. Похожая картина наблюдается для большинства легкоплавких элементов. В качестве примера разных выгораний на рисунке 3а приведены медь и магний с температурами плавления 1083 °С и 650 °С соответственно.



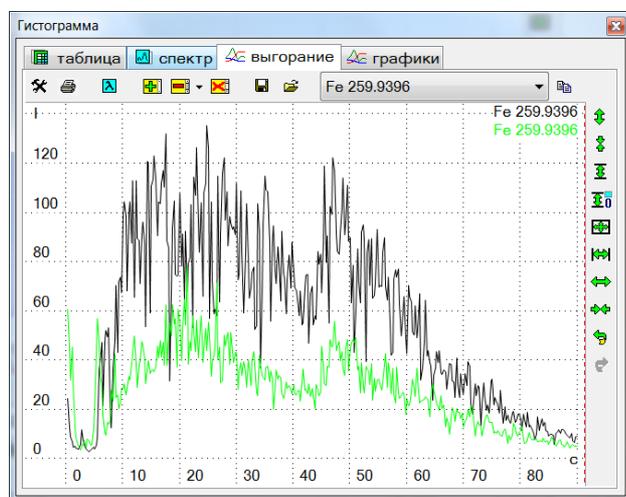
Поступление меди в плазму дуги, 0,0019%мас



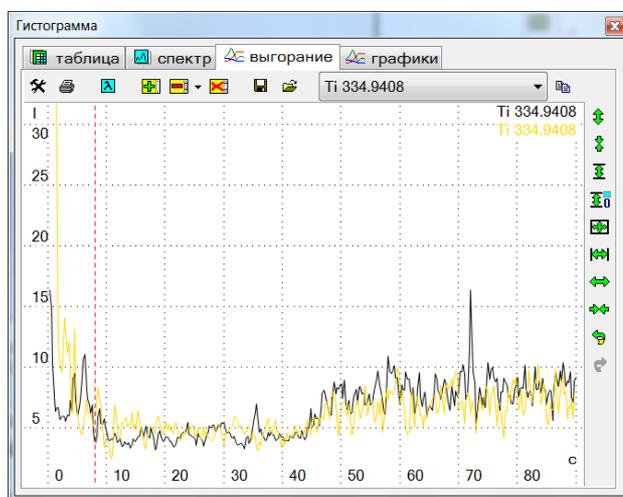
Поступление магния в плазму дуги, 0,002%мас

Рис. 3а Записи выгорания для спектральных линий меди и магния

На рисунке 3б приведены железо и титан с температурами плавления 1540 °С и 1660 °С соответственно. На графиках видно смещение поступления элементов в сторону большего тока и увеличения времени выгорания. Для титана приведены две параллельных – у одной есть сильный всплеск яркости в начале – он обусловлен наличием титана в графитовых электродах, из которых выгорает в первые секунды дугового разряда.



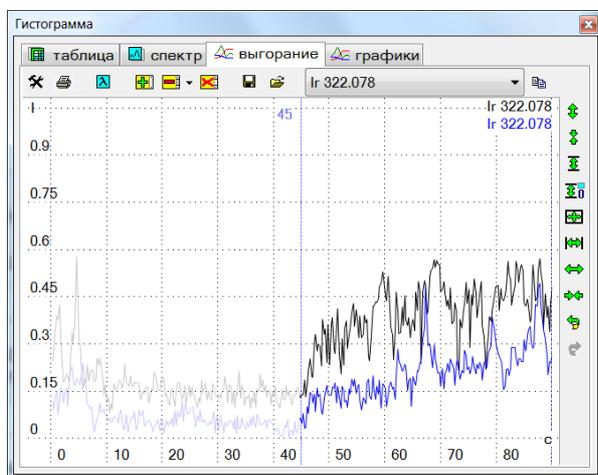
Поступление железа в плазму дуги,
0,0058%мас - зеленый, 0,0195%мас - черный



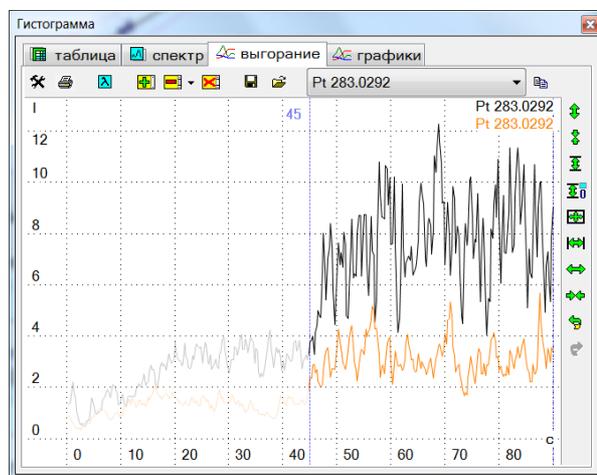
Поступление титана в плазму дуги,
0,0178%мас – оранжевый и черный

Рис. 3б Записи выгорания для спектральных линий железа и титана

На рисунке 3в приведены иридий и платина с температурами плавления 2466 °С и 1780 °С соответственно. На графиках видно основное поступление элементов во второй части экспозиции во время большего тока.



Поступление иридия в плазму дуги,
0,02%мас - синий, 0,0525%мас - черный



Поступление платины в плазму дуги,
0,008%мас - оранжевый, 0,02%мас - черный

Рис. 3в Записи выгорания для спектральных линий иридия и платины

Автоматический индивидуальный учет разного времени для каждого элемента позволяет решить сразу несколько задач. Например, для титана можно отсечь время поступления из графита и тем самым уменьшить холостую пробу. Для свинца, меди, магния (и других легкоплавких примесей) снизить пределы обнаружения за счет использования начального («сокращенного») времени регистрации.

Для платины, иридия (и других тугоплавких примесей) снизить пределы обнаружения за счет использования времени регистрации, которое относится к действию большого тока, после активного расплавления исследуемой пробы.

Рассмотрим разницу между градуировочными графиками, построенными по спектрам за все время регистрации – 90 секунд и с учетом короткого времени поступления - 30 секунд.

На градуировочном графике на рисунке 4 хорошо видны параллельные измерения для пробы с минимальным содержанием свинца.

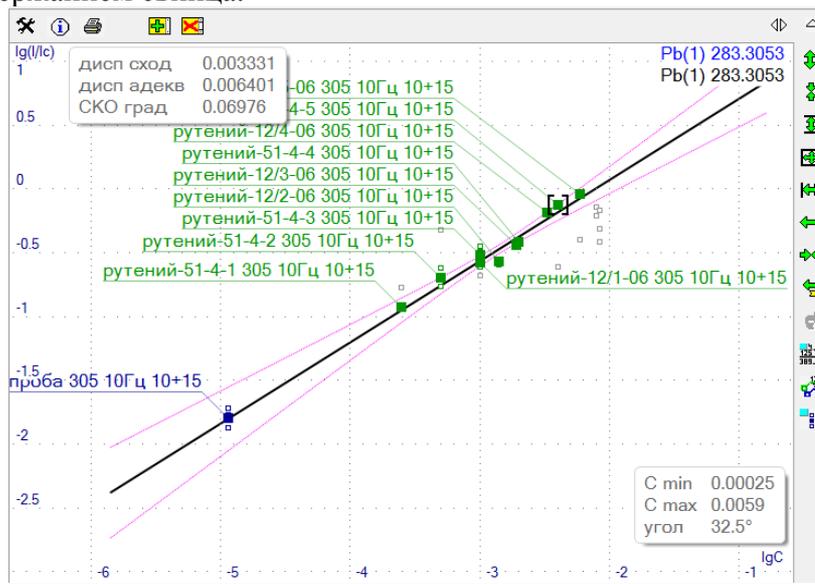


Рис. 4. Окно вывода градуировочного графика для линии свинца 283,3 нм. Построение с учетом фракционного поступления свинца, за 15 с

Оценка предела обнаружения при таком вычислении получается втрое ниже, чем по интегральному способу расчета интенсивностей. Сравнение можно легко провести по графику на рисунке ниже. При похожих общих параметрах графика расположение пробы с низкими концентрациями свинца заметно отличается.

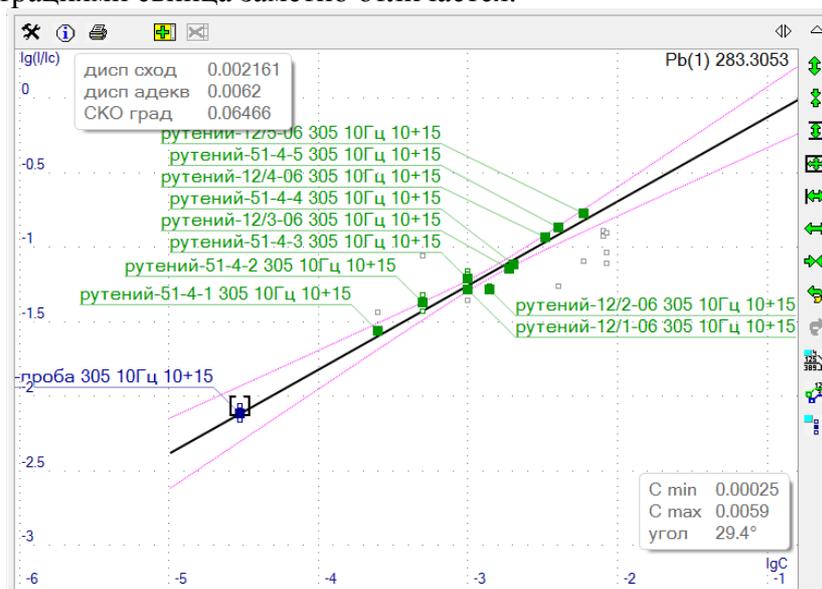


Рис. 5. Окно вывода градуировочного графика для линии свинца 283,3 нм. Построение по интегральному спектру за все время экспозиции 90 с

Рисунок 6 демонстрирует параметры, которые нужно задать для вычисления аналитического сигнала с учетом фракционного поступления свинца – нужно «включить» следующие опции:

«записывать выгорание» - обязательно перед регистрацией спектра, чтобы получить исходные данные для учета и расчета;

«использовать выгорание...» - чтобы программа АТОМ применяла имеющиеся данные для вычисления аналитического сигнала;

«способ вычисления интенсивности – интервал» - таким образом задается временной интервал с 1 по 15 секунды для расчета интенсивностей спектральных линий во всех параллельных измерениях;

«вычислять - среднее» - интенсивности усредняются по времени, что обеспечивает совместимость при сравнении с интегральными спектрами.

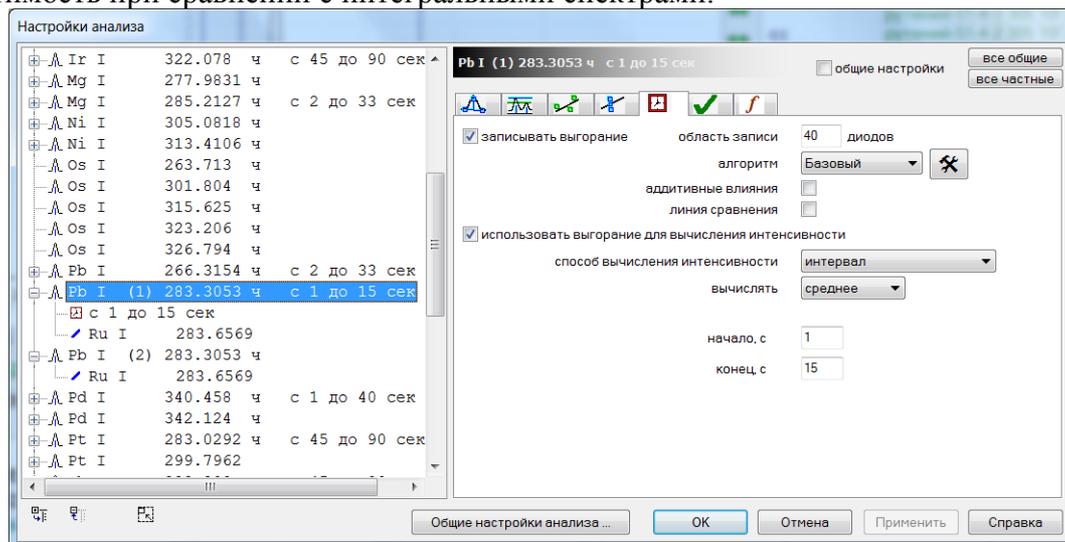


Рис. 6. Окно настроек учета фракционного поступления разных примесей в АТОМ 3.3

Используя такую функциональность программного обеспечения анализатора МАЭС можно назначать индивидуальное время регистрации для каждого элемента с учетом оптимизации условий возбуждения спектров.

Кроме того, линии сравнения также следует «записывать» в режиме выгорания и использовать наиболее точные соотношения для каждой примеси с индивидуальным учетом времени.

Литература

1. Гаранин В.Г., Борисов А.В. Современное оборудование для спектрального анализа металлической меди // Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2012. С 72-75.
2. ГОСТ 31382-2009 Медь. Методы анализа.
3. Кириянко В.Г., Радченко Е.О., Мальцев А.В., Путьмаков А.Н. Расширение возможностей спектрального оборудования для анализа благородных металлов на ОАО «НАЗ» // Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2012. С 90-95.
4. ГОСТ 12227.0-76: Родий. Метод спектрального анализа.
5. Пивоварова О.А., Светличная О.О., Алексеева Е.А., Исхакова Г.Р. Применение МАЭС для количественного атомно-эмиссионного анализа элементов-примесей в иридии // Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2013. С 88-92.
6. ГОСТ 8857-77 Свинец. Метод спектрального анализа (с Изменениями N 1, 2, 3).
7. ГОСТ 12228.1-78 - Рутений. Метод спектрального анализа.
8. 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.
9. Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Гаранин В.Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 7-13.

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ФЛОРЫ СИБИРИ

В.И. Отмахов, Е.В. Петрова, А.А. Батанина, И.С. Кускова, Е.С. Рабцевич

Национальный исследовательский Томский Государственный университет,
г. Томск ул. Ленина д.36,
E-mail: otmahov2004@mail.ru

Спектрографические методы находят широкое применение при определении химических элементов в растениях. Метод дуговой атомно – эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ДАЭС с МАЭС) позволяет одновременно определять в пробе большой круг элементов с пределом обнаружения на уровне 0,01-1 ppm и относительной погрешностью, не превышающей $\delta = 20$ отн. %. Основным **источником погрешности** при проведении анализа растений этим методом является процедура пробоподготовки, которая включает в себя много стадий: высушивание до постоянной массы, озоление, разбавление графитовым порошком, введение стабилизирующих буферов и др. Основной проблемой пробоподготовки является концентрирование макропримесей на стадии озоления пробы. Накопление макропримесей в пробе приводит к матричному эффекту, который в свою очередь влияет на качество проводимых анализов, занижая либо увеличивая аналитические сигналы определяемых элементов. Поэтому при проведении анализа предварительно необходимо оценить содержание основных матричных элементов в зольном остатке, для того чтобы ввести в процедуру пробоподготовки соответствующие корректирующие стадии. Предварительное оценивание состава присутствующих в пробе элементов проводили с помощью качественного и полуколичественного спектрального анализа. Более точное определение щелочных металлов проводили с помощью спектрометра «SOLAAR серии S» производства «Thermoelectron» (США) с пламенным атомизатором в режиме эмиссии. Определение фосфора проводили методом спектрофотометрии с помощью спектрофотометра ПЭ–5400 УФ. Содержание матричных элементов Са - комплексометрией, Mg, Si методом дуговой атомной спектроскопии с помощью спектрального комплекса «Гранд» («ВМК-Оптоэлектроника», Россия). Результаты основных матричных элементов на примере сбора ноотропных растений и литературных данных приведены в табл.1.

Таблица 1. Содержания макрокомпонентов в растениях по литературным данным

Элемент	Содержание в сборе ноотропных растениях, мкг/г	Содержание в растениях, мкг/г (литературные данные)	Содержание в золе растений мкг/г (литературные данные)
Na	3240	От 64 до 7320	От 640 до 73200
K	32870	От 9000 до 24277	От 90000 до 242770
Ca	16850	От 1604 до 52895	От 16400 до 528950
Mg	3180	От 2000 до 7871	От 20000 до 78710
P	930	От 2800 до 6019	От 28000 до 60190

Si	2580	От 605 до 1358	От 6050 до 13580
----	------	----------------	------------------

Разработка методики спектрального анализа, как правило, начинается с анализа кинетических кривых «испарения-возбуждения». На рис.1, представлены кривые, описывающие характер поступления матричных элементов кальция и фосфора в зону разряда.

Из рис. 1 видно, что фосфор и кальций по отдельности равномерно поступают в зону разряда в первые пять секунд и покидают ее через 20 с формируя интегральный аналитический сигнал.

В случае совместного их присутствия, а также присутствия основного матричного элемента калия характер поступления фосфора и кальция в зону разряда резко меняется, максимум кинетической кривой для фосфора смещается по временной шкале на 5 с и поступление фосфора в зону разряда замедляется, а интенсивность аналитического сигнала кальция падает. Это, скорее всего, связано с возможностью образования трудно диссоциируемого фосфата кальция ($T_{пл}=1670^{\circ}\text{C}$). При введении носителя NaCl, чаще всего применяемого в спектральном анализе для стабилизации условий возбуждения атомов, происходит дальнейшее смещение максимума кинетических кривых для фосфора и падение аналитического сигнала для кальция. Это на наш взгляд связано с понижением температуры обусловленной введением носителя. Диссоциация фосфата кальция замедляется, что и приводит к задержке поступления атомов в зону разряда.

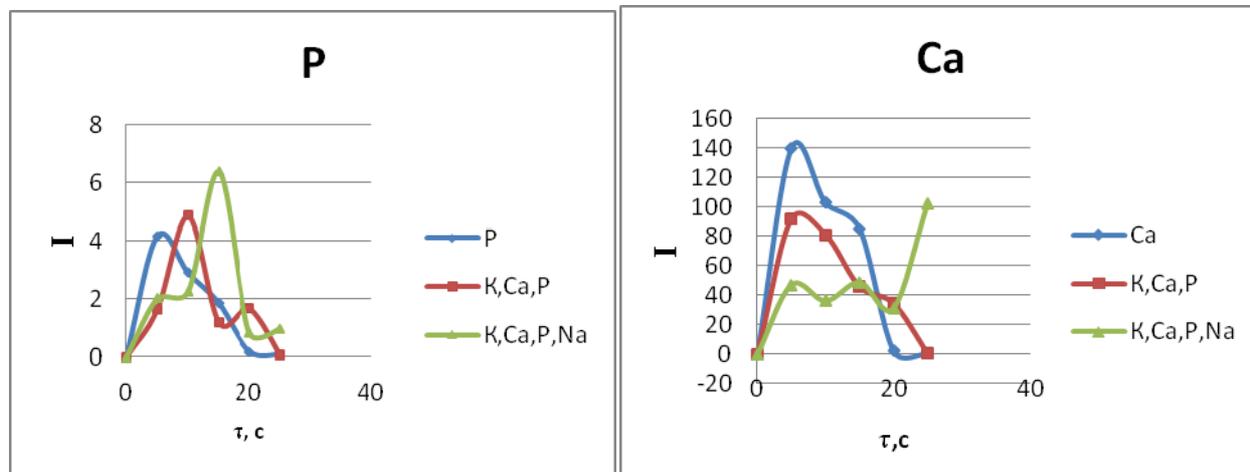


Рис.1. Кинетические кривые «испарения-возбуждения» матричных элементов

На рис. 2 представлены кинетические кривые для некоторых определяемых в растениях элементов. По данным кинетическим кривым можно провести предварительную оценку матричного влияния P и K, Ca. Без матрицы оба элемента достигают своего максимума интенсивности аналитического сигнала за первые 5 с. Матрица, состоящая только из калия, понижает интенсивность аналитического сигнала, не смещая максимумом.

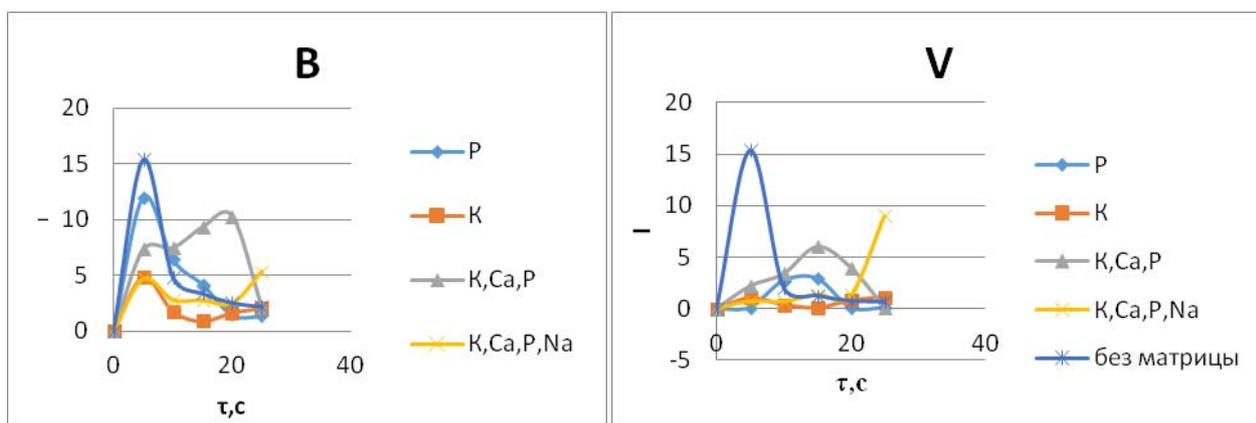


Рис.2. Кинетические кривые «испарения-возбуждения» бора, ванадия

Матрица, состоящая из P и K, Ca смешает максимумы сигналов и занижает их интенсивность, с добавлением NaCl исследуемые элементы ведут себя подобно кальцию. Следовательно, их поступление в зону разряда зависит от диссоциации фосфата кальция и поступления его в зону разряда. Аналогичным образом ведут себя большинство элементов, определяемых в растениях. Анализ кинетических кривых указывает на необходимость учета матричных влияний при разработке методики спектрального анализа растений. Следующий этап исследования посвящён выбору степени разбавления зольного остатка с целью минимизации матричных влияний. Для выбора оптимального разбавления нами были исследованы государственные стандартные образцы на графитовой основе СОГ-21 с введением корректирующей смеси, моделирующей матрицу растений. Из Рис.3 видно, что введение смеси, моделирующей матричный состав растений после озоления при разбавления пробы в 10 и 100 раз, приводит к завышению интенсивности аналитических сигналов. Следовательно, при проведении спектрального анализа во всех рассматриваемых случаях необходимо вводить корректирующие добавки в стандартные образцы для приведения пробы в строгое соответствие со стандартами. Для оценки правильности выбранного подхода с введением корректирующих добавок в стандартные образцы по алгоритмам оперативного контроля погрешности в сравнении с образцом для оценивания (в качестве которого был использован стандарт табака) был проведен контроль достоверности получаемых результатов. Оценивалась значимость расхождения среднего значения найденного результата (с учетом степени разбавления) с введенным (опорным) значением С.

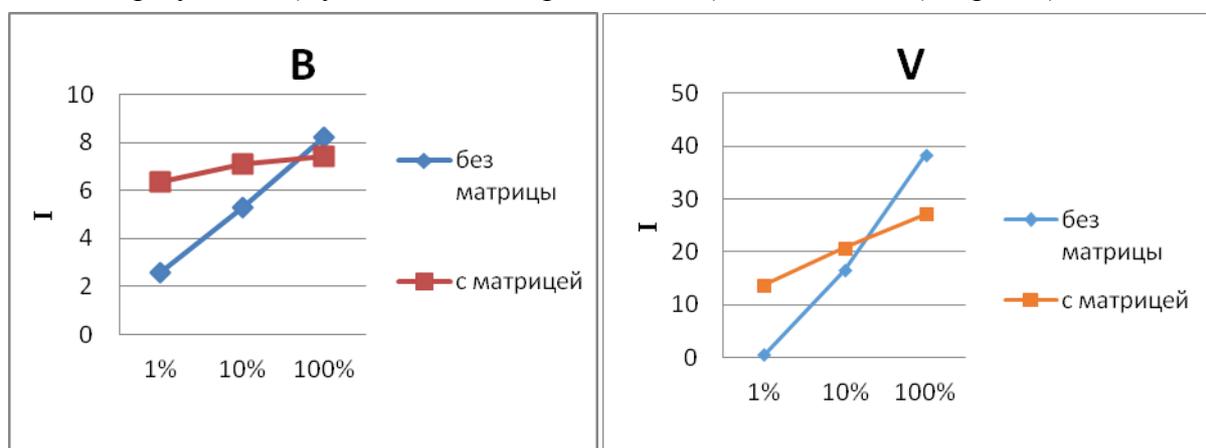


Рис. 3. Влияние степени разбавления на формирование аналитического сигнала

Таблица 2. Оценка погрешности в сравнении с образцом для контроля (по РМГ-76)

Элемент	Введено (С), мкг/г	Найдено (Х), мкг/г	$K_k = X - C $ мкг/г	$K_n = C \cdot \delta$ мкг/г	$K_k \leq K_n$ ($\delta, \%$)
Al	252	302	50	50,4	Удов. (20)
B	33,4	23,5	9,9	10,02	Удов. (30)
Ba	41,6	33,4	8,2	8,32	Удов. (20)
Cu	5,12	3,66	1,46	1,53	Удов. (30)
Fe	258	184	74	77,4	Удов. (30)
Mg	2410	2143	267	361	Удов. (15)
Mn	136	196	30	34	Удов. (25)
Pb	1,04	0,73	0,31	0,312	Удов. (30)
Sn	0,97	1,14	0,17	0,194	Удов. (20)
Ti	32,6	40,8	8,2	9,78	Удов. (30)
V	0,15	0,19	0,04	0,045	Удов. (30)

Из табл.2 видно, что для большинства элементов расхождение аттестованного значения в контрольном образце с найденным не значимо при погрешности от 15-30 отн. %. Оценка правильности доказывает, что необходимо введение корректирующей смеси в государственные стандарты, а также подтверждает выбор десятикратного разбавления. При 100-кратном разбавлении концентрация некоторые элементов становится ниже предела обнаружения, что делает спектральный анализ менее эффективным.

Предлагаемая пробоподготовка положена в основу создания методики. Окончательные выводы по результатам анализа делаются в соответствии с поставленными задачами - медиками фармацевтами. На основании проделанной работы предложены необходимые процедуры пробоподготовки при проведении спектрального анализа растений.

ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ ЦИФРОВОЙ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЖИДКИХ БИОПРОБ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАЭС

А.И. Дробышев, С.С. Савинов

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Кафедра аналитической химии
E-mail: s.sergei.s@mail.ru

Аннотация

В работе приведены результаты исследования аналитических возможностей атомно-эмиссионной цифровой спектрографии с дуговым возбуждением спектра сухого остатка жидких проб, выполненного на установке МФС-8, модифицированной анализатором МАЭС. По результатам проведенных исследований создана универсальная методика анализа жидких биологических объектов. Отсутствие матричных влияний продемонстрировано на примере анализа слюны человека путем разбавления пробы и введения добавок. Методика позволяет определять концентрации ряда элементов, начиная с уровня $n \cdot 10^{-7}$ г/л из пробы объемом $n \cdot 10$ мкл с воспроизводимостью результатов не более 15-20 % отн. Диапазон линейности градуировочного графика составляет 3-4 порядка величины концентрации определяемых элементов.

Введение

Совершенствование методов элементного анализа жидких объектов является одним из важных направлений развития современной аналитической химии, которое востребовано в экологической аналитике для анализа вод различной природы, в производстве продуктов питания для контроля различных напитков, а также в медицине и биологии для анализа биологических жидкостей [1-3]. Среди методов оптического атомного спектрального анализа наиболее востребованными для решения указанных задач являются атомно-эмиссионный спектральный анализ с возбуждением спектра в индуктивно-связанной плазме (АЭСА–ИСП) и атомно-абсорбционный спектральный анализ с электротермической атомизацией (ААСА–ЭТА) [3]. ААСА–ЭТА является наиболее чувствительным из указанных методов и позволяет определять из проб объемом 10 мкл абсолютные содержания ряда элементов на уровне 0,1 пг, что соответствует концентрации 0,01 мкг/л [4]. Несомненным недостатком ААСА является то, что он в общем случае является одноэлементным методом. В этом отношении предпочтительным является АЭСА–ИСП, однако, для проведения анализа необходим существенно больший объем пробы (не менее 1 мл). Кроме того, распылительная система подачи пробы в плазму исправно работает лишь при низкой вязкости и низкой концентрации солевого и органического состава матрицы пробы. Это обстоятельство, особенно при анализе биожидкостей, вынуждает проводить предварительную подготовку проб перед процедурой возбуждения их спектра, что увеличивает суммарное время, необходимое для проведения анализа каждой пробы [5, 6]. Нижние границы определяемых концентраций большинства элементов методом АЭСА–ИСП составляют около 0,1-1 мкг/л.

В данной работе приведены результаты исследования аналитических возможностей атомно-эмиссионной цифровой спектрографии с дуговым возбуждением спектра сухого остатка жидких проб с низким содержанием определяемых элементов.

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования выполнялись на установке МФС-8, модернизированной путем замены штатного блока регистрации, включавшего выходные щели и ФЭУ, на многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС, представляющий собой многокристальную сборку из восьми фотодиодных линеек ("ВМК-Оптоэлектроника", г. Новосибирск). Эта сборка, установленная в прибор на дуге круга Роуланда, позволяет регистрировать изображение спектра в интервале длин волн 197-343 нм. Электропитание дугового разряда переменного тока осуществлялось от генератора ИВС-28 с дополнительным внешним сопротивлением. Управление работой генератора, регистрирующей системы, а также измерение интенсивностей линий и обработка полученных данных осуществлялись программой "Атом" [7]. Поскольку регистрация и визуализация изображения спектра осуществляются на основе цифровых технологий, то данный модернизированный прибор можно назвать цифровым спектрографом, а направление его применения в оптической спектроскопии обозначить как "атомно-эмиссионная цифровая спектрография".

При разработке методики цифрового АЭСА жидких объектов была использована процедура подготовки торца угольных электродов из ранее опубликованной нами методики [8]. Электроды изготавливались из графитовых стержней марки "Искра" (класс чистоты F). Растворы сравнения для построения градуировочных графиков готовились путем разбавления деионизированной водой стандартного многоэлементного раствора CertiPUR IV с концентрацией элементов 1 мг/мл.

Результаты и их обсуждение

Наиболее важным фактором, влияющим на эффективность атомизации и возбуждения, а, следовательно, и на чувствительность анализа, является сила тока дуги. Обычно токи более 10-15 А не используются при фотографической или фотоэлектрической с ФЭУ регистрацией, поскольку в этом случае существенно возрастает уровень фонового излучения, что приводит к ухудшению отношения сигнал/шум. Однако, при использовании полупроводниковых детекторов (в связи с их худшей пороговой чувствительностью по сравнению с ФЭУ) при малых значениях силы тока дугового разряда уровень излучения спектрального фона не может быть достоверно зарегистрирован из-за собственных шумов детектора. В связи с этим, представляется целесообразным при цифровой регистрации спектра использовать большую силу тока дугового разряда. Кроме этого, увеличение силы тока приводит к уменьшению времени, необходимого для поступления элементов в плазму дуги, что позволяет уменьшить время регистрации спектра пробы. На рис. 1, в качестве примера, представлена зависимость «чистой» интенсивности спектральной линии цинка (за вычетом фонового излучения), среднеквадратичного отклонения (шума) фонового излучения и отношения сигнал/шум от величины силы тока дуги. Как видно, увеличение силы тока от 8 А до 20 А приводит к возрастанию отношения сигнал/шум (в 1,5-3 раза для различных элементов), что позволяет существенно снизить пределы обнаружения аналитов. На основании этого, в качестве рабочей силы тока была выбрана величина 20 А (которая является максимально возможной для генератора ИВС-28).

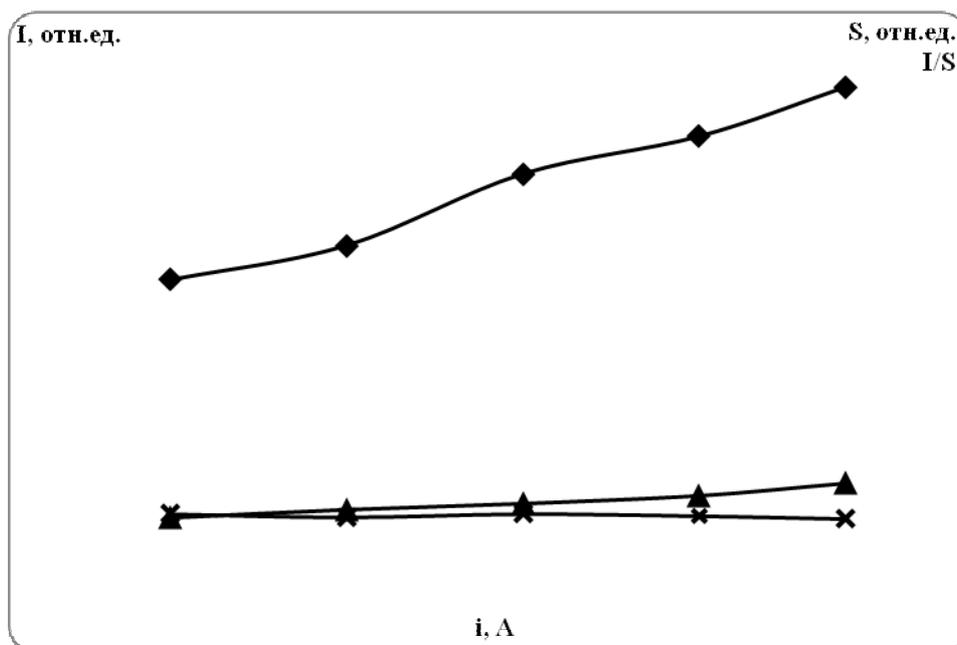


Рис.1. Зависимости интенсивности I аналитической линии Zn 213,86 нм (\blacklozenge), среднеквадратичного отклонения S фонового излучения (\times) и отношения сигнал/шум I/S (\blacktriangle) от силы тока i

Другим приемом, позволяющим повысить интенсивность спектральных линий, является введение в анализируемую пробу легкоионизируемой добавки, в качестве которой обычно используется хлорид натрия. На рис. 2 приведены зависимости интенсивности спектральных линий элементов от массы хлорида натрия, нанесенного на торец угольного электрода в виде сухого остатка водного раствора. Поскольку, как оказалось, добавление хлорида натрия не изменяет флуктуации фонового излучения дуги, то зависимости отношения сигнал/шум от количества спектрального буфера имеют вид, аналогичный зависимостям интенсивностей на рис. 2. На основании этого была выбрана величина добавки 0,15 мг, что на порядок превышает обычно вводимое количество спектрального буфера [8].

Наряду с увеличением отношения сигнал/шум, использование большой силы тока и значительного количества спектрального буфера позволяет стабилизировать параметры плазмы дугового разряда (ее температуру и концентрацию электронов в ней), делая их независимыми от макросостава анализируемых объектов, что, в свою очередь, дает возможность создать универсальную методику анализа различных жидких биопроб с использованием градуировки по стандартным водным растворам. Поскольку макросостав градуировочных растворов и реальных образцов биожидкостей существенно отличается друг от друга, то для подтверждения универсальности разработанной методики мы провели эксперимент по введению добавок определяемых элементов в пробу и разбавлению пробы в 10 раз деионизированной водой (исходя из того, что вариации содержаний органических веществ в разных образцах могут достигать одного порядка [9]).

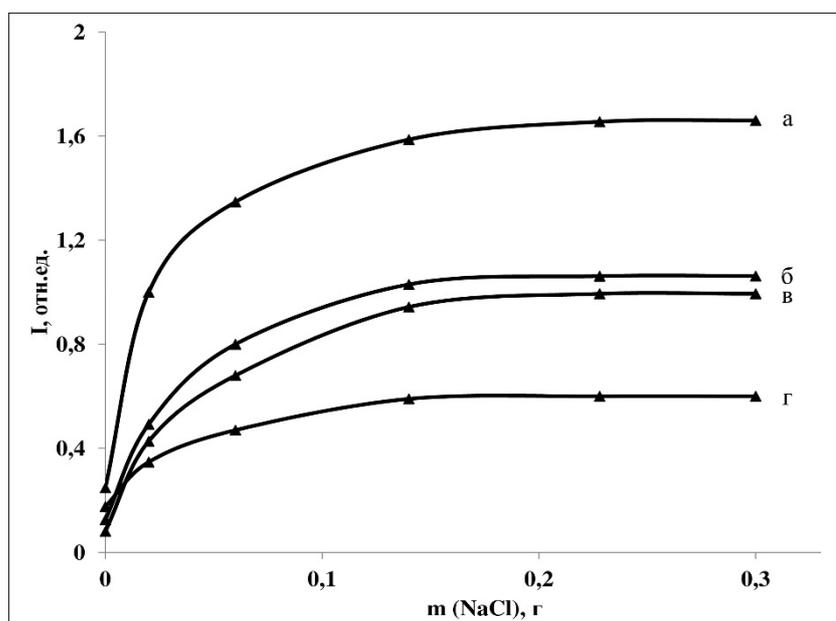


Рис. 2. Зависимость интенсивности I аналитических линий Mg 279,6 нм (а), Cu 327,4 нм (б), Al 309,3 нм (в), Zn 213,9 нм (г) от массы m хлорида натрия на электроде

В качестве примера на рис. 3 приведены результаты этого эксперимента для случая определения марганца в слюне. На рис. 3, помимо точек стандартных водных растворов, отмечены точки, соответствующие исходному образцу слюны, десятикратно разбавленному водой образцу и образцу с введенной добавкой, увеличивающей концентрацию марганца в 3 раза. Из приведенных данных очевидно, что точки для всех проб, в том числе и отличающихся содержанием биоматрицы, удовлетворительно совпадают с градуировочным графиком, построенным по солевым водным растворам этого элемента. Аналогичные результаты были получены и для других аналитов.

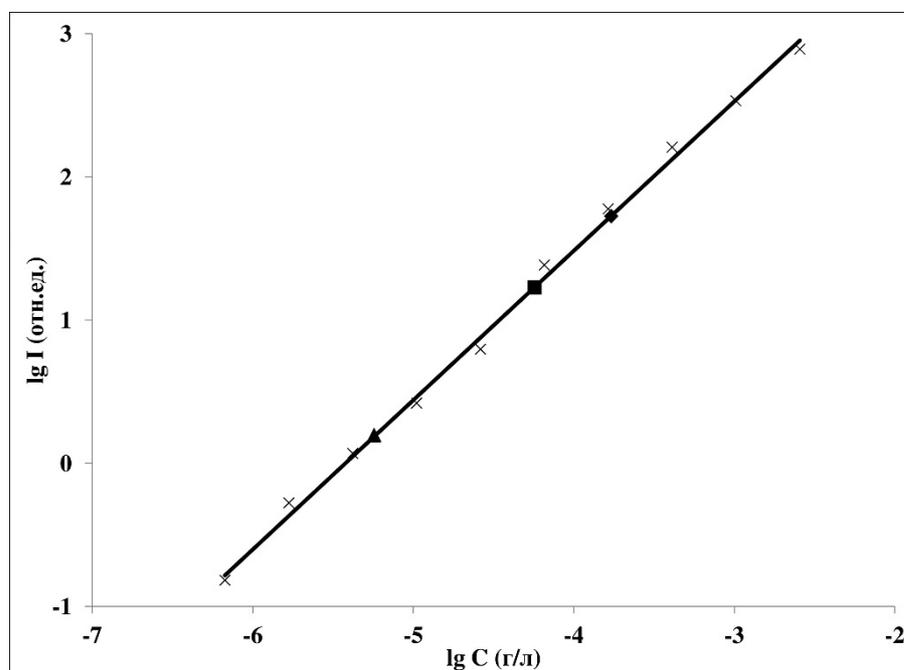


Рис. 3. Градуировочная зависимость для марганца (аналитическая линия Mn 280,1 нм) с нанесенными точками исходного образца (■), образца, разбавленного водой в 10 раз (▲), и исходного образца с введенной добавкой (◆)

Таким образом, дуговой атомно-эмиссионный цифровой спектрографический анализ с возбуждением спектра сухих остатков жидких проб подобен методу АЭСА–ИСП по таким аналитическим характеристикам, как многоэлементность, пределы обнаружения элементов на уровне $n \cdot 10^{-7}$ г/л, диапазон линейности градуировочного графика более трех порядков величины концентраций. При этом разработанное нами методическое решение выгодно отличается тем, что допускает использование малых объемов пробы (порядка $n \cdot 10$ мкл), не требует предварительной подготовки проб, имеющих повышенную вязкость по сравнению со стандартными (градуировочными) растворами, и, следовательно, является более универсальным в отношении разнообразия анализируемых жидких объектов, включая биологические.

Литература

1. *Butler O. T., Cairns W. R. L., Cook J. M., et al.* Atomic spectrometry update. Environmental analysis // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2013. V. 28. P. 177-216.
2. *Taylor A., Branch S., Day M. P., et al.* Atomic spectrometry update. Clinical and biological materials, foods and beverages // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011. V. 26. P. 653-692.
3. *Parsons P. J., Barbosa F. Jr.* Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine // *Spectrochimica Acta Part B*. 2007. V. 62. P. 992-1003.
4. *Olmedo P., Pla A., Hernandez A. F., et al.* Validation of method to quantify chromium, cadmium, manganese, nickel and lead in human whole blood, urine, saliva and hair samples by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 2010. V. 659. P. 60-67.
5. *Bezerra M. A., Maeda S. M. do N., Oliveira E. P. et al.* Internal standardization for the determination of cadmium, cobalt, chromium and manganese in saline produced water from petroleum industry by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after cloud point extraction // *Spectrochimica Acta Part B*. 2007 V. 62. P. 985-991.
6. *Burguera J. L., Burguera M.* Recent on-line processing procedures for biological samples for determination of trace elements by atomic spectrometric methods // *Spectrochimica Acta Part B*. 2009. V. 64. P. 451-458.
7. *Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Шаталов И.Г., Панкратов С.В.* Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 69-74.
8. *Дробышев А. И., Емелина О. И.* Анализ вод и растворов атомно-эмиссионным методом на квантометре МФС-8 // *Журнал аналитической химии*. 1999. Т. 54, № 12. С. 1300-1303.
9. *Chiappin S., Antonelli G., Gatti R., et al.* Saliva specimen: A new laboratory tool for diagnostic and basic investigation // *Clinica Chimica Acta*. 2007. V. 383. P. 30-40.

ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОГО ШТАТИВА «КРИСТАЛЛ»

О.А. Пивоварова, Е.А. Алексеева, Ю.Г. Васильева

г. Екатеринбург, ЗАО «Уральские Инновационные Технологии» (ЗАО «УРАЛИНТЕХ»)
E-mail: olga.pivovarova@pm-ural.com

ЗАО «Уральские Инновационные Технологии» (далее – ЗАО «УРАЛИНТЕХ») производит широкий ассортимент продукции из драгоценных металлов: заготовки для ортопедической стоматологии на основе золота и палладия; химические соединения металлов платиновой группы; изделия, в том числе сварные, из иридия, платины, палладия и сплавов на их основе, а также из дисперсно-упрочненных и композиционных материалов.

Испытательная аналитическая лаборатория предприятия проводит входной контроль качества сырья, контроль химического состава готовой продукции, обеспечивает аналитический контроль исследовательских работ и технологических операций.

Лаборатория оснащена современными приборами аналитического контроля: атомно-эмиссионным спектрометром с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометром с индуктивно-связанной плазмой, спектрофотометром, автоматическим титратором и двумя атомно-эмиссионными спектрометрами с дуговым разрядом и многоканальными анализаторами МАЭС производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск).

Атомно-эмиссионные спектрометры с дуговым возбуждением спектра обеспечивают экспрессный и точный анализ проб чистых металлов с низкими пределами обнаружения определяемых элементов-примесей.

С увеличением выпуска готовой продукции увеличивается количество проб, поступающих в лабораторию (пробы исходного сырья и готовой продукции). В связи с этим в 2013 году была проведена модернизация имеющегося спектрального оборудования. В ходе этих мероприятий на базе дифракционного спектрографа PGS-2 был установлен новый спектроаналитический штатив «Кристалл» производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника» и длительное использование этого штатива позволило оценить его достоинства и отрицательные стороны в сравнении со штативом УШТ-4, который применяется до сих пор на многих предприятиях различных отраслей промышленности.

При рассмотрении особенностей нового штатива «Кристалл» относительно УШТ-4 мы выделили несколько важных для нас параметров, обеспечивающих высокую скорость выполнения процедур, удобство эксплуатации и соблюдение правильности выполнения всех процедур анализа, касающихся работы штативов.

Электрододержатели и установка электродов

В штативе УШТ-4 верхний электрод устанавливается по откидному упору, а нижний регулируется по трем направлениям с помощью барабанчика перемещения нижнего электрода через переключение направлений движения. При установке электродов межэлектродный промежуток проверяется по показаниям барабанчика перемещения нижнего электрода (верхний электрод в фиксированном положении) (рис. 1, а).

В штативе «Кристалл» верхний держатель так же находится в фиксированном положении, и электрод устанавливается по откидному упору, а нижний держатель регулируется по трем направлениям, причем в процессе горения дуги нижний держатель можно регулировать по двум направлениям одновременно с помощью шагового двигателя и винтовой пары (механически). Для точной установки межэлектродного промежутка предусмотрена возможность автоматического перемещения нижнего держателя вниз на 1 и 2 мм по нажатию кнопки на передней панели (рис. 1, б).

Межэлектродный промежуток проверяется по теневого отражению на промежуточной диафрагме. Освещение камеры и изображение электродов обеспечивается осветительной линзой и ярким светодиодом, обладающим большим сроком службы при минимальных энергозатратах.

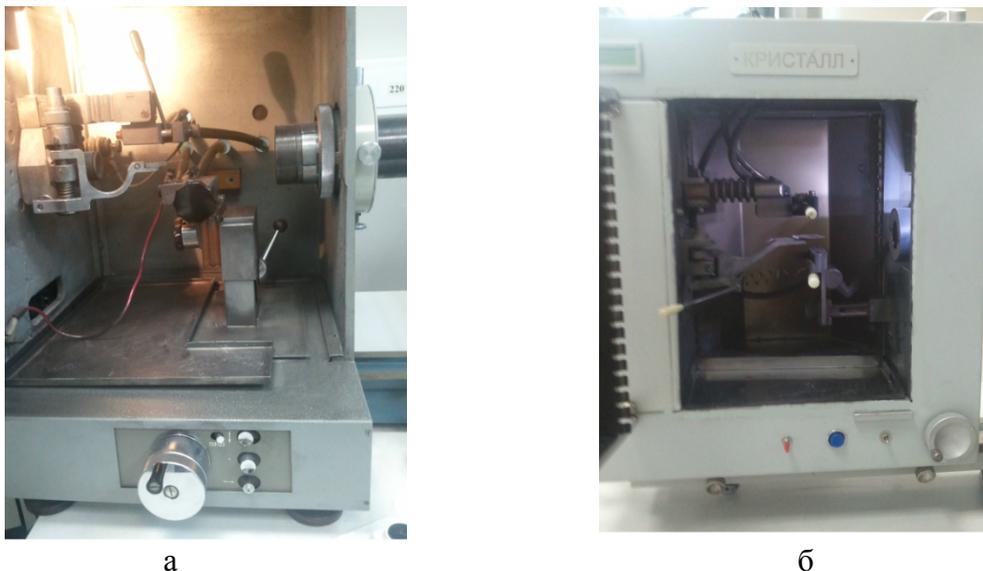


Рис. 1 Вид держателей электродов в штативах УШТ-4 (а) и «Кристалл» (б)

Корпус штатива

Штатив УШТ-4 имеет массу около 43 кг и значительные габариты. Это затрудняет доступ к задней и боковой стенкам. Штатив устанавливается на стол, что накладывает свои требования – отсутствие вибраций.

Спектроаналитический штатив «Кристалл» выполнен по современным технологиям и обладает весом всего 13,5 кг. Небольшая масса позволяет устанавливать штатив практически без контакта с рабочим столом – на рельсе. Это снижает влияние сторонних вибраций. Он имеет две дверцы (на передней панели и на задней), что обеспечивает легкий доступ ко всем узлам в камере для проведения ремонта, замены частей или очистки от возможных загрязнений. Дверцы имеют выпуклую форму, что увеличивает объем камеры сгорания без увеличения массы самого штатива.

Система запирания дверцы в этих штативах тоже различна: в УШТ-4 установлена массивная защелка, а в «Кристалле» ряд металлических «язычков». Наша практика показывает, что при текущей работе удобнее защелка, т.к. чтобы закрыть или открыть дверцу штатива «Кристалл» необходимо некоторое усилие. К тому же, в некоторых случаях дверца оказывается закрытой не полностью (не по всей высоте) и требуется каждый раз проверять плотность закрытия.



Рис. 2 Вид дверцы штатива «Кристалл»



Рис. 3. Защелка на дверце штатива УШТ-4

Контроль сгорания пробы

Формирование глобулы и процесс горения металла в кратере электрода можно отслеживать и в том, и в другом типе штатива. Однако в штативе УШТ-4 изображение этого процесса выведен на переднюю панель через систему зеркал, а в штативе «Кристалл» его можно наблюдать непосредственно через защитное стекло на передней панели.



Рис. 4 Процесс горения металла в кратере электрода через защитное стекло штатива «Кристалл»

Прочие

Спектроаналитический штатив «Кристалл» обладает рядом преимуществ, которые не предусмотрены в штативе УШТ-4: наличие регулятора интенсивности вытяжной вентиляции, возможность установки измерителя потока воздуха, датчиком температуры на держателях, возможность установки держателей и конденсоров от других штативов типа УШТ, а также различные типы держателей электродов (для стержневых электродов и для компактных проб), что делает штатив «Кристалл» по-настоящему универсальным.

Таким образом, использование в лабораторной практике спектроаналитического штатива «Кристалл» позволяет проводить более точную настройку электрододержателей, управлять в режиме «онлайн» процессами горения дуги и положением нижнего электрода, отслеживать скорость потока воздуха в камере и прочее. Гибкая система настроек и управления штативом обеспечивает экспрессность, точность и удобство в эксплуатации в сравнении со штативом прошлого поколения.

**МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ СПЕКТРАЛЬНОГО
АНАЛИЗА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ, ВЫПОЛНЕННЫХ НА
ВАКУУМНЫХ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОМЕТРАХ
POLIVAC E980 И E 983 С АНАЛИЗАТОРОМ МАЭС И ГЕНЕРАТОРОМ
«ШАРОВАЯ МОЛНИЯ 250»**

Н.А.Сарычева

ОАО «Горьковский автомобильный завод»

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

В 2006 году в химической лаборатории литейных цехов была проведена модернизация вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E983 путем замены фотоэлектронных умножителей на многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника» и замены английского программного обеспечения «PC-PLUS» на программный пакет «Атом 3.2». Штатный генератор SY 169 был оставлен в эксплуатации. В 2008 году была проведена модернизация следующего спектрометра Polyvac модели E980. Источник возбуждения спектра SY 274 заменен генератором «Шаровая молния 250». Генератор ШМ - 250 обладает рядом преимуществ, недоступных ранее для SY169 и SY274. Он имеет более высокую мощность импульса разряда, возможность гибкого изменения параметров разряда в одной аналитической программе, а также меньшую чувствительность разряда к чистоте аргона. Полученные результаты опубликованы в работах [1, 2, 3]. В настоящее время на этих спектрометрах выполняется анализ сталей углеродистых и высоколегированных, литейных чугунов, бронз различных марок.

Современные требования к качеству работы спектрального оборудования очень высоки. Оборудование и его программное обеспечение, используемое для проведения испытаний должны обеспечивать требуемую точность и соответствовать техническим требованиям, предъявляемым к данным испытаниям [4].

В условиях непрерывного производства важно чтобы повторяемость и правильность результатов анализа сохранялись в течение рабочей смены. Для оценки данных показателей мы воспользовались методикой поверки вакуумных атомно-эмиссионных спектрометров фирмы ARL [5]. Согласно этой методике, проводится определение относительного стандартного квадратичного отклонения (СКО) случайной составляющей погрешности спектрометра за 10 минут непрерывной работы, а также проводится определение относительного СКО случайной составляющей погрешности спектрометра за 6 часов непрерывной работы путем измерения компонентов сплава в Государственных стандартных

образцах. Для поверки используется один государственный стандартный образец состава низколегированной стали (меди или алюминия в зависимости от назначения спектрометра), а также используются компоненты, содержание которых превышает 0,5%мас. Спектрометр признают годным для применения, если относительное СКО случайной составляющей погрешности спектрометра за 10 минут непрерывной работы не превышает 1,5% и относительное СКО случайной составляющей погрешности спектрометра за 6 часов непрерывной работы не превышает 2%.

Эту работу мы выполнили на спектрометрах Polyvac E983 с фотоэлектронными умножителями и генератором SY169, Polyvac E983с анализатором МАЭС и генератором SY169 и спектрометре Polyvac E980 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250». Для измерения мы использовали государственный стандартный образец углеродистой стали УГ4 комплекта ГСО 4165-91П; 2489-91П/ 2497-91П.

Аттестованное значение химических элементов стандартного образца УГ4 следующее: ***C 0.59%мас; Si 1.25%мас; Mn 1.24%мас; Cr 0.405%мас; Ni 0.47 %мас.***

Полученные экспериментальные данные приведены в таблицах 1-6. Знаком (*) отмечены результаты анализа, в которых относительное СКО случайной составляющей спектрометра превышает значение, регламентированное методикой поверки [5].

Из эксперимента очевидно, что наименее удачные результаты получены на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре Polyvac E983 с фотоэлектронными умножителями и генератором SY169 (таблицы 1, 2). Относительное стандартное квадратичное отклонение случайной составляющей погрешности спектрометра за 6 часов непрерывной работы прибора превышает 2% для большинства анализируемых компонентов сплава. Это означает, что на данном приборе сложно работать в условиях непрерывного производства, так как необходимо постоянно контролировать аналитические сигналы химических элементов сплава с помощью стандартных образцов и несколько раз за смену выполнить корректировку графиков.

Таблица 1. Результаты спектрального анализа ГСО углеродистой стали УГ4, полученные в течение 10 минут непрерывной работы спектрометра Polyvac E983 с ФЭУ, генератор SY169

Время измерения	C 193,1 нм	Si 288.1 нм	Mn 293.3 нм	Cr 267.7 нм	Ni 231.6 нм
8-30	0.561	1.21	1.23	0.374	0.474
8-31	0.579	1.27	1.27	0.382	0.488
8-32	0.587	1.26	1.27	0.381	0.495
8-33	0.584	1.26	1.27	0.380	0.493
8-34	0.582	1.26	1.27	0.383	0.494
8-35	0.585	1.27	1.27	0.383	0.494
8-37	0.599	1.26	1.26	0.380	0.495
8-38	0.570	1.26	1.26	0.379	0.485
8-39	0.574	1.26	1.26	0.378	0.484
8-40	0.583	1.28	1.28	0.385	0.492
8-41	0.574	1.25	1.26	0.380	0.488
<i>Среднее значение, %мас</i>	<i>0.580</i>	<i>1.26</i>	<i>1.26</i>	<i>0.380</i>	<i>0.489</i>
<i>ОСКО, %</i>	<i>1.7*</i>	<i>1.4</i>	<i>1.0</i>	<i>0.77</i>	<i>1.3</i>

Таблица 2 Результаты спектрального анализа ГСО углеродистой стали УГ4, полученные в течение 6 часов непрерывной работы спектрометра Polyvac E983 с ФЭУ, генератор SY169

Время измерения	C 193,1 нм	Si 288.1 нм	Mn 293,3 нм	Cr 267.7 нм	Ni 231.6 нм
1 серия 10-00	0.605	1.25	1.30	0.390	0.500
	0.596	1.22	1.27	0.382	0.491
	0.624	1.27	1.31	0.399	0.523
2 серия 11-00	0.592	1.26	1.29	0.384	0.493
	0.596	1.28	1.31	0.392	0.503
	0.580	1.24	1.28	0.384	0.490
3 серия 12-00	0.590	1.26	1.29	0.386	0.495
	0.589	1.25	1.29	0.387	0.500
	0.573	1.26	1.26	0.377	0.477
4 серия 13-00	0.559	1.24	1.24	0.370	0.471
	0.575	1.27	1.27	0.382	0.491
	0.588	1.26	1.26	0.378	0.490
5 серия 14-00	0.603	1.27	1.28	0.384	0.503
	0.580	1.26	1.25	0.376	0.487
	0.581	1.26	1.25	0.376	0.485
6 серия 15-00	0.620	1.33	1.33	0.401	0.524
	0.623	1.31	1.30	0.394	0.521
	0.604	1.31	1.30	0.392	0.509
Среднее значение, %мас	0.593	1.27	1.28	0.385	0.497
ОСКО, %	3.0*	2.1*	1.9	2.2*	3.0*

Для вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E983 с анализатором МАЭС и генератором SY169 метрологические характеристики значительно улучшились (таблицы 3,4). Относительное СКО случайной составляющей погрешности спектрометра превышает регламентированное значение лишь для некоторых химических элементов. Улучшение метрологических характеристик можно объяснить удачным выбором линий сравнения железа для аналитических линий химических элементов. Корректировку графиков в течение рабочей смены приходится выполнять значительно реже.

Таблица 3. Результаты спектрального анализа ГСО углеродистой стали УГ4, полученные в течение 10 минут непрерывной работы спектрометра Polyvac E983-МАЭС, генератор SY169

Время измерения	C 193,1 нм	Si 181.7 нм	Mn 293.3 нм	Cr 267.7 нм	Ni 227.0 нм
8-30	0.580	1.29	1.24	0.409	0.475
8-31	0.591	1.27	1.24	0.405	0.472
8-32	0.587	1.25	1.24	0.402	0.463
8-33	0.577	1.22	1.24	0.395	0.457
8-34	0.582	1.25	1.24	0.410	0.473
8-35	0.592	1.23	1.24	0.404	0.463
8-36	0.566	1.24	1.24	0.402	0.455
8-37	0.582	1.26	1.24	0.409	0.459
8-38	0.567	1.25	1.24	0.415	0.469
8-39	0.562	1.25	1.24	0.414	0.472
8-40	0.583	1.23	1.24	0.412	0.470
Среднее значение, %мас	0.579	1.25	1.24	0.407	0.466
ОСКО, %	1.7*	1.4	0.24	1.5	1.5

Таблица 4 Результаты спектрального анализа ГСО углеродистой стали УГ4, полученные в течение 6 часов непрерывной работы спектрометра Polyvac E983–МАЭС, генератор SY169

Время измерения	C 193,1 нм	Si 181.7 нм	Mn 293.3 нм	Cr 267.7 нм	Ni 227.0 нм
1 серия 9-00	0,595	1,20	1.25	0,407	0,474
	0,593	1,19	1.24	0,407	0,469
	0,588	1,19	1.22	0,402	0,468
2 серия 10-00	0,592	1,21	1.26	0,419	0,458
	0,592	1,19	1.26	0,415	0,461
	0,594	1,18	1.24	0,413	0,454
3 серия 11-00	0,592	1,21	1.26	0,422	0,472
	0,608	1,18	1.26	0,421	0,477
	0,610	1,20	1.25	0,415	0,471
4 серия 12-00	0,592	1,22	1.25	0,429	0,450
	0,587	1,20	1.25	0,429	0,461
	0,593	1,21	1.25	0,425	0,462
5 серия 13-00	0,582	1,19	1.26	0,428	0,455
	0,589	1,20	1.27	0,428	0,455
	0,588	1,17	1.25	0,424	0,463
6 серия 14-00	0,594	1,18	1.25	0,440	0,446
	0,588	1,18	1.27	0,438	0,444
	0,595	1,18	1.23	0,433	0,458
Среднее значение, %мас	0,593	1,19	1.25	0,422	0,461
ОСКО, %	1,1	1,1	0.9	2,5*	2,0

Наилучшие результаты получены для вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250» (таблицы 5, 6). При непрерывной работе спектрометра в течении 10 минут, а также при непрерывной работе прибора в течение 6 часов, относительное СКО случайной составляющей погрешности не превышает значение, регламентированное методикой поверки. Следовательно, для данного спектрометра не требуется многократная корректировка графиков в течение рабочей смены. Таким образом, прибор становится пригодным для работы в условиях непрерывного производства.

Таблица 5. Результаты спектрального анализа ГСО углеродистой стали УГ4, полученные в течение 10 минут непрерывной работы спектрометра Polyvac E980–МАЭС, генератор ШМ 250

Время измерения	C 193,1 нм	Si 288.1 нм	Mn 293.3 нм	Cr 267.7 нм	Ni 310.1 нм
8-30	0.582	1.19	1.21	0.407	0.427
8-31	0.581	1.18	1.20	0.404	0.465
8-32	0.572	1.18	1.20	0.402	0.463
8-33	0.588	1.19	1.21	0.406	0.477
8-34	0.580	1.19	1.21	0.403	0.473
8-35	0.588	1.19	1.21	0.406	0.475
8-36	0.585	1.22	1.20	0.406	0.476
8-37	0.591	1.20	1.21	0.410	0.469
8-38	0.578	1.19	1.20	0.411	0.462
8-39	0.587	1.20	1.21	0.405	0.470
8-40	0.582	1.22	1.20	0.403	0.472
8-41	0.571	1.19	1.19	0.408	0.468
Среднее значение, %мас	0.582	1.19	1.20	0.406	0.470

ОСКО, %	1.1	1.2	0.61	0.67	1.0
----------------	------------	------------	-------------	-------------	------------

Таблица 6. Результаты спектрального анализа ГСО углеродистой стали УГ4, полученные в течение 6 часов непрерывной работы спектрометра Polyvac E980–МАЭС, генератор ШМ 250

Время измерения	С 193,1 нм	Si 288.1 нм	Mn 293.3 нм	Cr 267.7 нм	Ni 310.1 нм
1 серия 9-00	0,587	1,16	1,19	0,405	0.474
	0,576	1,14	1,18	0,401	0.472
	0,569	1,14	1,18	0,399	0.469
2 серия 10-00	0,559	1,18	1,21	0,406	0.468
	0,556	1,17	1,23	0,403	0.463
	0,579	1,20	1,23	0,411	0.469
3 серия 11-00	0,554	1,18	1,21	0,404	0.471
	0,565	1,17	1,21	0,405	0.470
	0,566	1,19	1,22	0,407	0.476
4 серия 12-00	0,569	1,17	1,20	0,407	0.472
	0,569	1,17	1,20	0,408	0.476
	0,564	1,17	1,20	0,407	0.465
5 серия 13-00	0,572	1,17	1,20	0,406	0.471
	0,571	1,17	1,22	0,406	0.470
	0,558	1,17	1,20	0,407	0.468
6 серия 14-00	0,558	1,18	1,19	0,403	0.470
	0,560	1,16	1,21	0,403	0.467
	0,570	1,17	1,20	0,403	0.470
Среднее значение, %мас	0,567	1,17	1,20	0,405	0,470
ОСКО, %	1,5	1,2	1,2	0,67	0,70

Выводы:

1. Метрологические характеристики результатов спектрального анализа государственного стандартного образца углеродистой стали УГ4, полученные на вакуумных атомных-эмиссионных спектрометрах Polyvac E980 и Polyvac E983 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250» значительно лучше аналогичных величин, полученных на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре Polyvac E983 с фотоэлектронными умножителями.
2. Данные модернизированные спектрометры могут применяться для работы в условиях непрерывного производства.

Литература

1. Сарычева Н.А., Кондрашева М.Е. Модернизация вакуумного эмиссионного спектрометра Polyvac E983 (Hilger Analytical) с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т.78. №1(2). С. 128-134.
2. Сарычева Н.А., Уткин В.В., Лосева Л.А., Кондрашева М.Е. Модернизация вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 (Hilger Analytical) с помощью МАЭС и генератора «Шаровая молния-250» производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Спектральный анализ высоколегированных сталей. // Материалы X11 Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2012. С 84-89.
3. Сарычева Н.А., Карпова Е.А.. Определение углерода в чугунах при помощи вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 (Hilger Analytical), модернизированного анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250». // Материалы X111 Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2013. С 118-123.
4. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. Москва: Стандартинформ, 2007. 25 с.
5. Спектрометры оптико-эмиссионные моделей ARL 3460, ARL 4460. Методика поверки. – Приложение 1 к Руководству по эксплуатации, 2008. С 53-56.

К МЕТРОЛОГИЧЕСКОМУ ОБЕСПЕЧЕНИЮ АТТЕСТОВАННЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ АНАЛИЗА МИКРОПРИМЕСЕЙ

С.Г. Леухин, Г.Р. Кочергина.

Златоустовский металлургический комбинат,
456203, Челябинская обл. г. Златоуст, Кирова1, ЦИОТП
E-mail: lesk@zlatoust.ru

Внедрение российских производителей в мировую экономику требует выполнение новых задач по сертификации продукции. В значительной части экспортных заказов металлопродукции оговаривают содержание микропримесей в углеродистой и легированной стали в диапазонах массовой доли от 10^{-5} до 10^{-2} %. От требований зарубежных заказчиков не отстают и российские потребители – то в одном, то в другом заказе стали оговаривать содержание микропримесей, влияющих на качество стали.

В отделении аналитического контроля Златоустовского металлургического завода кроме традиционных химических методов анализа микропримесей, связанных в большинстве случаев с отделением и концентрированием, успешно применяются спектральные методы их анализа на спектрографе PGS-2, оснащенный анализатором МАЭС (ООО "ВМК-Оптоэлектроника, г. Новосибирск). Визуализация и математические возможности обработки спектра позволяют выбрать условия и создавать почти экспрессные методики анализа микроконцентраций практически всех элементов. Государственные стандартные образцы (ГСО) сталей, аттестованные на содержание микропримесей, имеют малый разбег концентраций, и вследствие этого используются только для контроля правильности. Значимую роль при анализе микропримесей в сталях играют аттестованные смеси (АС), используемые для градуировки.

Приготовление АС для анализа микропримесей в сталях производится по схеме, предложенной в ГОСТ 6012. Производственную пробу, имеющую по предварительным результатам минимальное содержание примесей, в основном переводят в окисную форму путем растворения в азотной кислоте и окислением полученных солей в муфельной печи при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. По изменению веса определяют коэффициент пересчета на чистый металл, который используется для расчетов кратных разбавлений.

Из части полученного материала в оксидной форме – основы, готовят головную смесь, путем введения анализируемых элементов в оксидной форме с достаточно большим содержанием, для уменьшения погрешности приготовления при взвешивании. Введение анализируемых элементов возможно растворами на стадии растворенного в азотной кислоте металла и напитоккой основы.

Затем методом кратного разбавления головной смеси с основой готовят комплект смесей с требуемым диапазоном концентраций для проведения градуировки. Поскольку в большинстве случаев применяется логарифмическая градуировка, то степень разбавления головной смеси варьируются от 2 до 3 получая ряды 1:2:4:8:16 (при разбавлении в 2 раза) или 1:3:9:27 (при разбавлении в 3 раза). Техника приготовления смесей оговорена НДП, составленным с учетом требований МИ 1992 и МИ 2334, с целью снижения погрешности приготовления. Расчеты разбавления с учетом наличия примеси в основе автоматизировали составлением соответствующих формул в Microsoft Excel.

Для аттестации смесей эксперимент проводят таким образом, чтобы первоначально определить содержание анализируемого элемента в основе методом добавок, а затем ввести найденное содержание в расчеты по кратным разбавлениям. Дальнейшая аттестация связана с измерениями массовой доли анализируемого элемента, но механизм эксперимента и расчетов аттестационных характеристик в МИ 1992 и МИ 2334 не оговаривается. МУ МО 14-1-4 оговаривает первоначальное проведение исследования на однородность, а затем установления аттестационных характеристик. Для дисперсного материала, каким в основном

являются применяемые АС, оговаривается исследование однородности проведением 4-х серий по 5 измерений и для установления аттестационных характеристик, при отсутствии ГСО, не менее 5-ти серий по не менее двум измерениям. Для установления содержаний микроколичеств проводили одиннадцать серий по трем измерениям. Тем самым общее количество измерений составляет 53 измерения на одну смесь.

Установление однородности и аттестационных характеристик дисперсного материала оговаривает ГОСТ 8.531. В зависимости от соотношения погрешности аттестуемого значения и погрешности методики выполнения измерений устанавливается зависимость количества серий и количество измерений в нем. Минимальное количество серий измерений – 11 устанавливается при 8-ми параллельных измерениях.

Сравним расчеты аттестационных характеристик, проведенных по независимым измерениям согласно МУ МО 14-1-4 и ГОСТ 8.531, при аттестации АС на содержание цинка в легированной стали типа 10X18H10T. Согласно НДП по процедуре приготовления АС был изготовлен комплект смесей: 69-0, 69-1, 69-2, 69-3, 69.4. Измерения проводились на спектрографе PGS-2, с генератором UBI-1. Материал АС по весу трамбовался в графитовые стаканчики марки С-3М и с подставным графитовым электродом в постоянной дуге проводились измерения массовой доли цинка. Математическое обеспечение анализатора МАЭС позволяет проводить анализ основы методом добавок и в каждой серии массовая доля цинка в 69-0, являющейся основой, определялась и вносилась в расчетную концентрацию остальных смесей. Результаты измерения массовой доли цинка в 69-0, проведенные по МУ МО 14-1-4-90 приведены в табл.1.

Таблица 1. Результаты измерений массовой доли и расчета аттестационных характеристик цинка в 69-0, по процедуре МУ МО-14-1-4-90, в процентах

№ серии	Номер измерения			Среднее значение по серии	Среднее значение по сериям
	1	2	3		
1	0,0021	0,0017	0,0014	0,0017	0,0019
2	0,0016	0,0019	0,0020	0,0018	
3	0,0020	0,0018	0,0020	0,0019	
4	0,0024	0,0021	0,0019	0,0021	
5	0,0021	0,0020	0,0018	0,0020	
6	0,0010	0,0015	0,0022	0,0016	
7	0,0021	0,0020	0,0017	0,0019	
8	0,0022	0,0021	0,0019	0,0021	
9	0,0018	0,0017	0,0014	0,0016	
10	0,0018	0,0010	0,0020	0,0016	
11	0,0027	0,0020	0,0021	0,0023	
				S=	0,000237
				ΔA_{AC}	0,00016

Среднее значение массовой доли цинка по всем сериям составило 0,0019 %, выборочное среднее квадратическое значение $S=0,000237$, выборочное значение Т-критерия $T_{max}=1,90$, удовлетворяющее табличному значению равному 2,23, следовательно все значения признаются принадлежащими данной совокупности определений, рассчитанная погрешность установления аттестованной характеристики $\Delta A_{AC}=0,00016$.

Таким образом, согласно МУ МО 14-1-4-90, аттестованное значение массовой доли цинка в АС 69-0 составило 0,0019 % с погрешностью установления для доверительной

вероятности 0,95 - 0,00016 %. Однако, взглянув на результаты измерений в сериях, видно, что в данную погрешность входят не 95 % результатов, а 72 % (24 из 33), а по всему комплекту 80 % (132 из 165). Это происходит вследствие того, что обрабатываются результаты средних значений серий, без учета измеренных результатов.

Для снижения объема использования материала на установление аттестационных характеристик при аттестации по ГОСТ 8.531 провели 8 серий по 8 параллельных измерений. Количество параллельных измерений и серий – 8, определили по значимости влияния Т-критерия и минимизации степени свободы на исследование выборки. Общее количество измерений тем самым составило – 64 на одну смесь. Процедура обработки результатов измерений предусматривает отклонения результатов внутри серий. Рассмотрим установление аттестационных характеристик АС 69-0 по ГОСТ 8.351. Для этих расчетов требуется погрешность средств и метода измерений. Поскольку нормированное значение погрешности для цинка в сталях отсутствует, ее рассчитывали вышеприведенным способом.

Результаты измерений, проведенных по ГОСТ 8.531-85, приведены в таблице 2. Среднее значение по всем сериям ААС = 0,0024 %. Все измерения в сериях признаны принадлежащими к данным совокупности определений по Т-критерию, все дисперсии серий признаны однородными по критерию Кохрена. Расчеты и обработку измерений автоматизировали составлением соответствующих формул в Microsoft Excel.

Таблица 2. Результаты измерений массовой доли и расчета аттестационных характеристик цинка в 69-0, по процедуре ГОСТ 8.531-85, в процентах

№ измерения	Номер серии							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0,0021	0,0021	0,0022	0,0020	0,0022	0,0024	0,0024	0,0021
2	0,0019	0,0024	0,0024	0,0031	0,0022	0,0025	0,0019	0,0033
3	0,0023	0,0018	0,0015	0,0023	0,0025	0,0022	0,0025	0,0026
4	0,0019	0,0025	0,0025	0,0011	0,0022	0,0028	0,0021	0,0021
5	0,0021	0,0025	0,0028	0,0023	0,0022	0,0019	0,0029	0,0025
6	0,0023	0,0032	0,0022	0,0030	0,0036	0,0023	0,0032	0,0035
7	0,0025	0,0024	0,0023	0,0032	0,0027	0,0019	0,0017	0,0022
8	0,0025	0,0027	0,0023	0,0033	0,0031	0,0030	0,0025	0,0024
Среднее по серии X_c	0,0022	0,0025	0,0023	0,0025	0,0026	0,0024	0,0024	0,0026
Сред. значение A_{AC}	0,0024							

Согласно процедуры расчета по ГОСТ 8.531-85, вычисляется характеристика неоднородности, в данном случае равная $\sigma_n = 0,00017$ %, и характеристика погрешности АС для доверительной вероятности 0,95 с её учетом $\Delta_{AC} = 0,0004$ %. Количество результатов в сериях удовлетворяющее этой погрешности составляет 85 % (54 из 64), а по всему комплекту 91 % (290 из 320).

Итоги этих расчетов по всему комплекту АС №69 приведены в таблице 3. Сравнение результатов показывает, что аттестованные значения двумя процедурами расчетов довольно близки. Погрешность определения массовой доли по ГОСТ 8.531-85 имеет больший результат, причем результаты массовой доли цинка определенные по МУ МО 14-1-4-90 входит в доверительный диапазон по ГОСТ 8.531, а результаты, определенные по ГОСТ не всегда удовлетворяют доверительному диапазону, установленному по МУ МО 14-1-4-90. Из опыта анализа микропримесей, с использованием фотопластинок спектральными методами и химическими методами с использованием разделения и концентрирования, известно, что относительная погрешность определения при микроконцентрации высока и доходит до 50 %,

с составляющими погрешностями пробоподготовки и методики выполнения измерений, включая градуировку СИ (в том числе и АС). Относительная погрешность определения аттестованного значения массовой доли в АС тоже должна быть высокой, что удовлетворяет расчету, произведенному по ГОСТ 8.351-85, доходящему до 16,6 % в приведенном выше примере.

Таблица 3. Итоги расчета аттестационных характеристик АС цинка в легированной стали 10X18H10T согласно МУ МО 14-1-4-90 и ГОСТ 8.351-85 в процентах

Комплект АС	По МУ МО 14-1-4-90			По ГОСТ 8.531-85		
	Массовая доля Zn	Погрешность определения	Относительная погрешность	Массовая доля Zn	Погрешность определения	Относительная погрешность
69-0	0,0019	0,0002	10,5	0,0024	0,0004	16,6
69-1	0,0030	0,0002	6,7	0,0034	0,0004	11,7
69-2	0,0044	0,0004	9,1	0,0051	0,0008	15,7
69-3	0,0108	0,0009	8,3	0,0108	0,0011	10,2
69-4	0,0306	0,0012	3,9	0,031	0,003	9,6

Таким образом, установление аттестационных характеристик микропримесей целесообразно проводить по процедуре обработки результатов измерений, установленной ГОСТ 8.531-85. Принятие и внедрение ГОСТ Р ИСО 5725 1-6-2002 должно упорядочить вышеупомянутую нормативную документацию в области аттестации стандартных образцов и аттестованных смесей.

Литература

1. ГОСТ 6012-98 "Никель. Методы химико-атомно-эмиссионного спектрального анализа". Минск. Издательство стандартов. 19 с.
2. ГОСТ Р ИСО 5725 1-6-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений". М. Издательство стандартов.
3. ГОСТ 8.531-85 (СТ СЭВ 4569-84) "Однородность стандартных образцов состава дисперсных материалов". М. Издательство стандартов. 9 с.
4. МУ МО 14-1-4-90 "Методические указания. Разработка и утверждение стандартных образцов предприятия". Свердловск. Институт стандартных образцов. 20 с.
5. МИ 1992-98 "Рекомендация. ГСИ. Метрологическая аттестация стандартных образцов состава веществ и материалов по процедуре приготовления. Основные положения". Екатеринбург. УНИИМ. 8 с.
6. МИ 2334-2002 "Рекомендация. ГСИ. Смесей аттестованные. Общие требования к разработке". Екатеринбург. ФГУП "УНИИМ". 15 с.

ПРАКТИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВАКУУМНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД-ЭКСПЕРТ» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА СТАЛЕЙ

И.Н. Куропятник

Конструкторско-технологический институт научного приборостроения СО РАН

E-mail: ikuropyatnik@mail.ru

Точное знание химического состава металлов и сплавов, из которых изготавливаются детали различных устройств необходимо для правильного ведения технологических процессов с целью достижения высокого качества производимой продукции. Количественный атомно-эмиссионный метод анализа металлов и сплавов нашел широкое применение в силу ряда существенных достоинств, таких как высокая чувствительность, быстрое получение результатов. Вакуумный атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» на основе многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС позволяет проводить анализ, используя спектральные линии в области ультрафиолета, что позволяет, в частности, определять количественное содержание таких элементов как углерод и кремний в сталях оперативно и с высоким качеством [1, 2].

Результатом количественного анализа в конечном итоге является величина концентрации определенного химического элемента в изучаемом образце и погрешность или расширенная неопределенность, с которой получена эта величина. В атомно-эмиссионном методе получение количественной информации о содержании элемента основано на градуировочных зависимостях, полученных с использованием аттестованных стандартных образцов (СО) с известной концентрацией элементов. При этом вопрос о стабильности градуировки является важным вопросом, определяющим периодичность проведения переградуировки.

В спектрометре «Гранд-Эксперт» также как и в других аналогичных спектрометрах измеряемой величиной является интенсивность излучения, возникающего в процессе искрового разряда, на определенной длине волны, характеризующей данный химический элемент. Градуировочная зависимость имеет вид

$$\frac{\lg(I(\lambda))}{I_{cp}} = a + b \lg c$$

где $I(\lambda)$ – интенсивность спектральной линии с длиной волны λ , характеризующей данный химический элемент, I_{cp} – интенсивность линии сравнения. Как правило, это линия основного элемента сплава, для стали это линия железа. Линия сравнения выбирается так, чтобы ее длина волны была максимально близка к длине волны измеряемой спектральной линии элемента. Коэффициенты a и b определяются при проведении градуировки. На рисунке 1 приведена градуировочная зависимость для определения концентрации углерода в стали.

Количественное определение концентрации примесных элементов в изучаемом образце на спектрометре «Гранд-Эксперт» базируется на двух параллельных измерениях образца, хотя допускается произвольное количество параллельных измерений. При этом согласно ГОСТ Р 54153 [3] для сталей должны быть выполнены дополнительные условия. Аналогичные требования имеются и для других металлов и сплавов. Согласно ГОСТ Р 54153, если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает предела r

$$|C_1 - C_2| \leq r$$

результаты признают приемлемыми и в качестве окончательно приводимого результата принимают среднее арифметическое значение двух измерений. В случае трех измерений используется предел $CR_{0,95}$ [3]. Значения пределов для сталей приведены в ГОСТ Р 54153 (Таблица А.1) [3]. В случае выполнения приведенных выше условий измеренному значению концентрации приписывается значение погрешности, взятое из этой же таблицы [3].

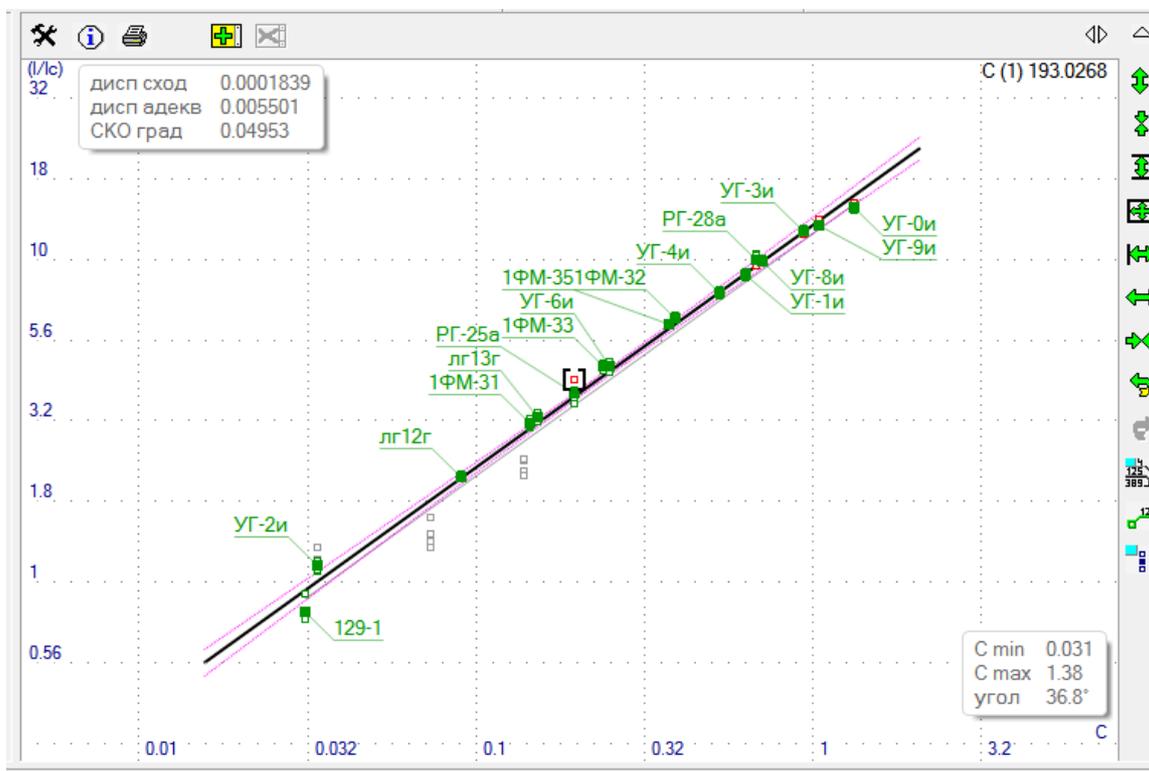


Рис. 1. Градуировочная зависимость для линии углерода 193,026 нм

Для контроля стабильности градуировочных характеристик для выбранного стандартного образца СО выполняют два измерения в условиях повторяемости, вычисляют среднее арифметическое значение концентрации C и проверяют выполнение условия

где C_0 - значение массовой концентрации данного элемента в СО, полученное при построении градуировочной характеристики, $\delta_{ст}$ – допустимое значение, которое для сталей приведено в ГОСТ Р 54153 [3]. Если это условие при неоднократном проведении измерений не выполняется, то необходимо произвести переградуировку градуировочной характеристики для данного элемента.

Для проверки стабильности градуировочных характеристик спектрометра «Гранд-Эксперт» использовались СО марки РГ-25а и УГ6и. При проведении измерений использовался следующий режим: продувка аргоном – 5 с, обжиг – 25 с, экспозиция – 10 с; параметры генератора «Шаровая молния»: частота 150 Гц, длительность импульса – 100 мкс, токи 1 и 2 – 100 А.

Были получены временные зависимости концентраций основных элементов, определяющих состав стали: Al, C, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Nb, Ni, P, S, Si, Ti, V, W. Каждая экспериментальная точка представляет собой значение, усредненное по двум параллельным измерениям, полученным в условиях повторяемости. На рисунках 2 – 7 показаны зависимости концентрации для некоторых элементов образцов УГ6и и РГ-25а. Сплошными линиями показано значение концентрации C_0 , полученное при градуировке/переградуировке. Пунктирными линиями показан диапазон допустимых значений $\pm\delta_{ст}$ для данного значения C_0 [3]. Скачкообразное поведение C_0 на рисунках при 860 ч

(приблизительно 36 дней) – результат проведенной переградуировки, после чего изменилось значение концентрации C_0 .

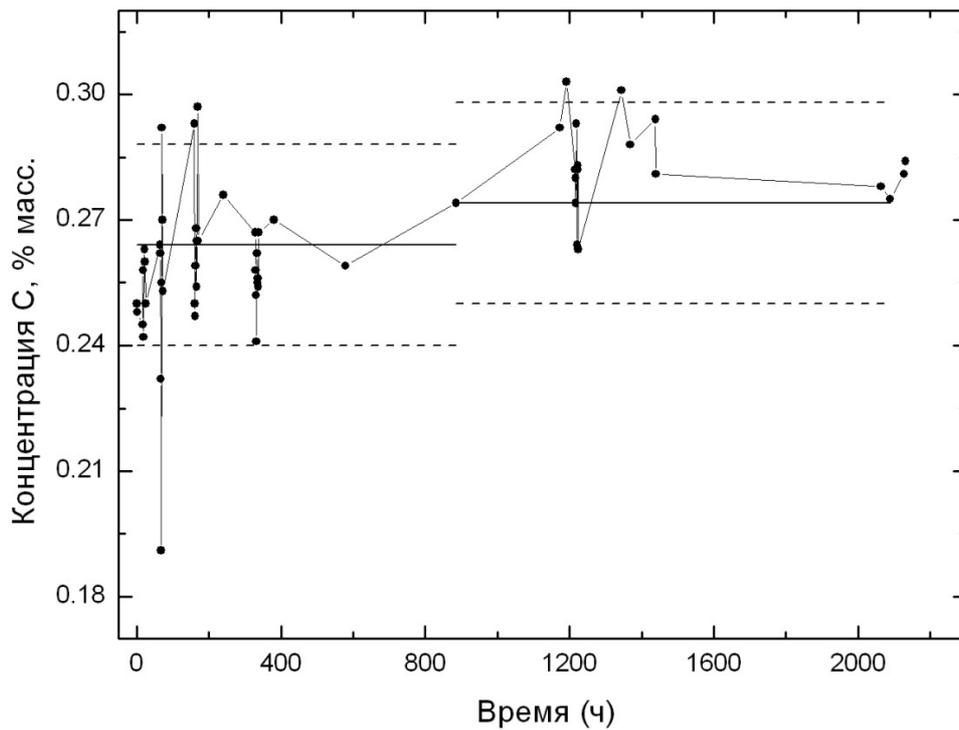


Рис.2. Зависимость концентрации углерода от времени для образца УГби. Аналитическая линия С – 193,03 нм, линия сравнения Fe – 203,94 нм

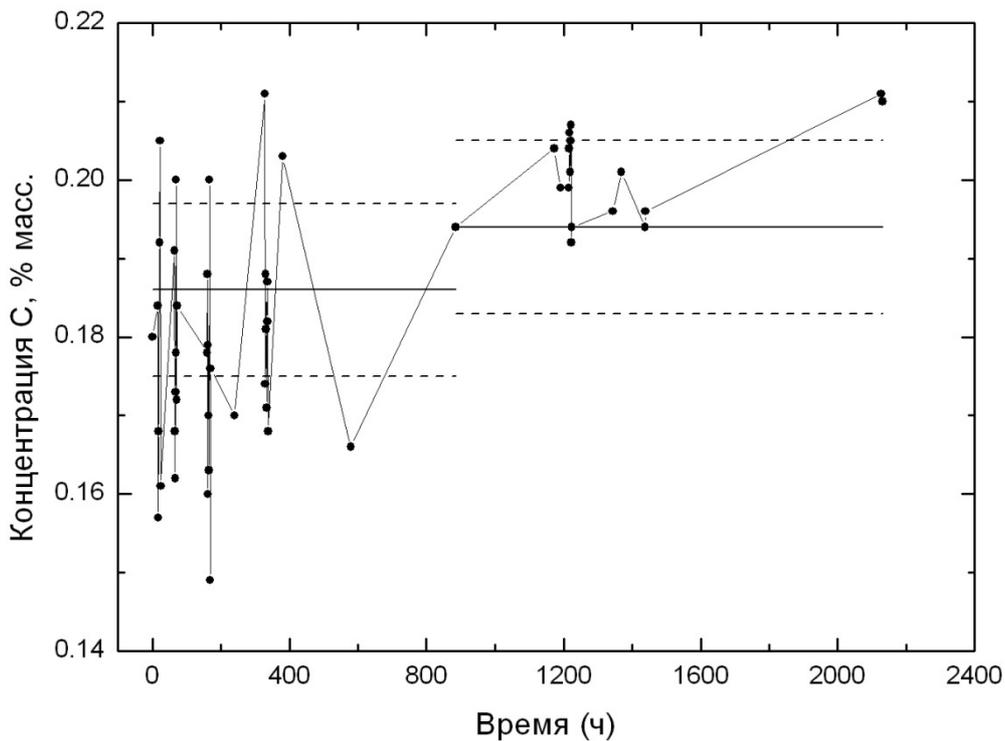


Рис.3. Зависимость концентрации углерода от времени для образца РГ-25а. Аналитическая линия С – 193,03 нм, линия сравнения Fe – 203,94 нм

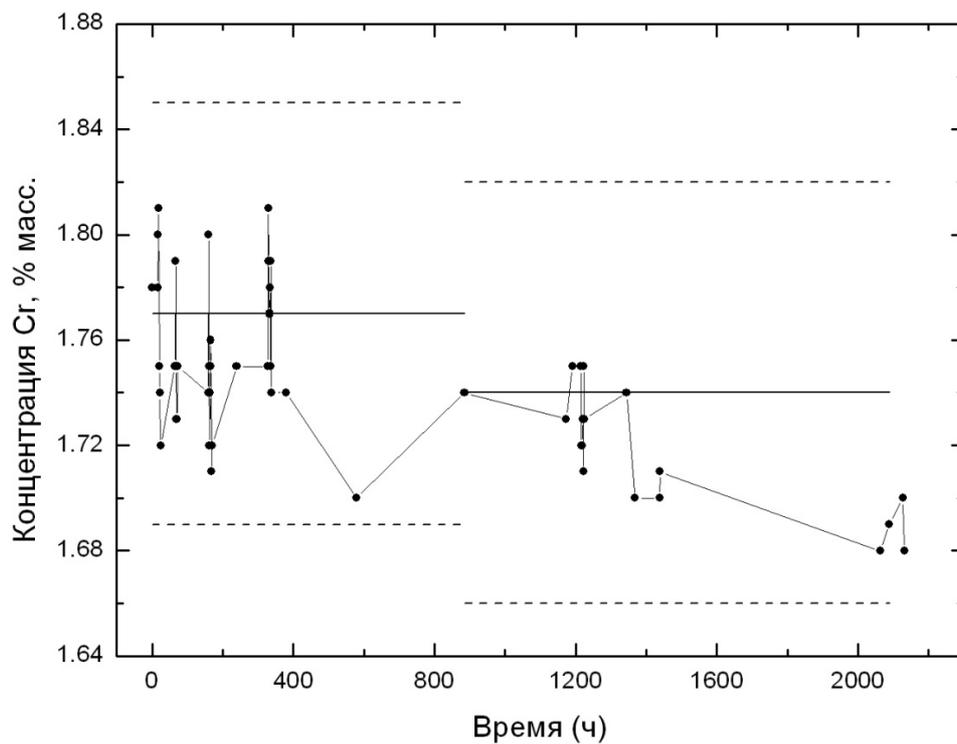


Рис.4. Зависимость концентрации хрома от времени для образца УГби

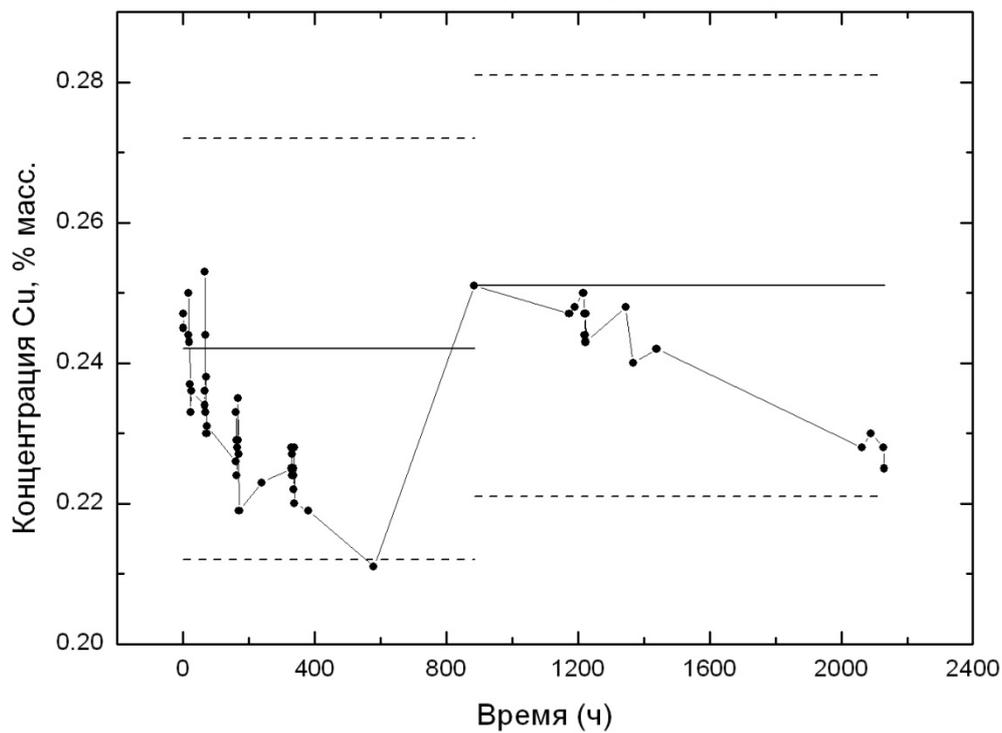


Рис.5. Зависимость концентрации меди от времени для образца УГби

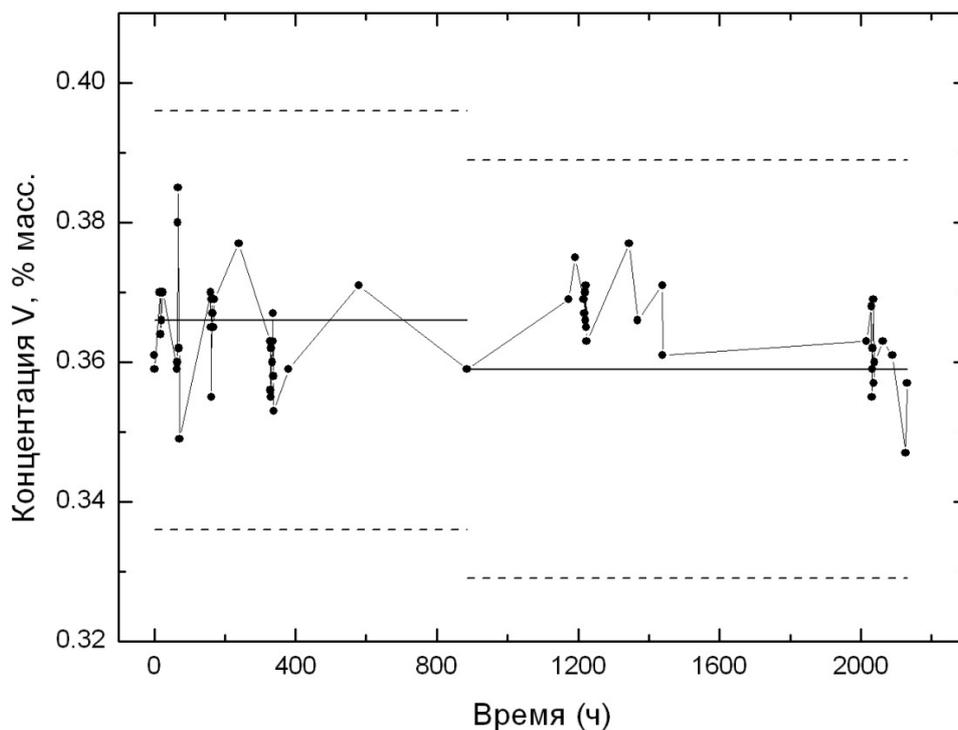


Рис.6. Зависимость концентрации ванадия от времени для образца УГби. Аналитическая линия V – 292.46 нм, линия сравнения Fe – 302,56 нм

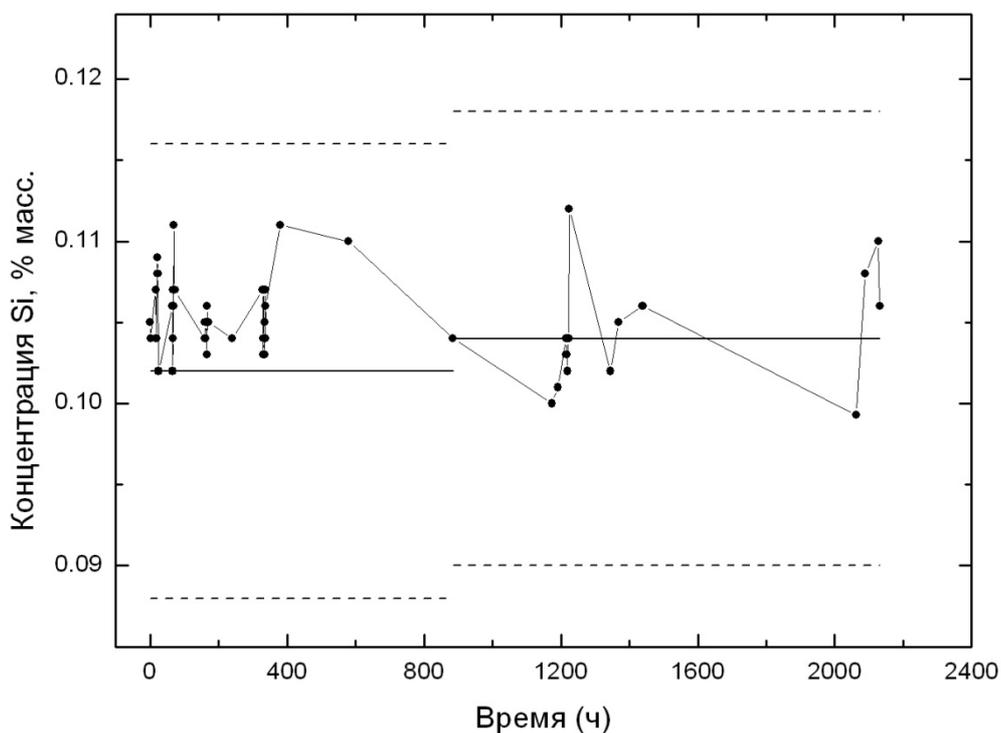


Рис.7. Зависимость концентрации кремния от времени для образца РГ-25а. Аналитическая линия Si – 185.00 нм, линия сравнения Fe – 187,26 нм

Измерения концентрации углерода (рис. 2, 3) характеризуются повышенным разбросом. В отдельные дни измерений наблюдался аномальный разброс (~ 68 ч, рис.2), причина которого неясна. В то же время в среднем систематического изменения измеренного значения концентрации не наблюдается. Видно, что необходимости в проведенной переградуировке не было. Для измеренных значений содержания ванадия (рис. 6) и кремния (рис. 7) ситуация аналогичная. При этом для этих элементов выполняются требования ГОСТ

Р 54153 [3] в части контроля стабильности градуировочных характеристик. Поведение временной зависимости концентрации меди (рис. 5) наиболее ярко демонстрируют изменения измеренного значения от времени. Из полученных данных следует, что для меди необходимо делать переградуировку с периодичностью около 30 дней. Аналогичным образом ведет себя концентрация марганца (данные не приведены). Изменения измеренного значения со временем наблюдаются также в поведении концентрации хрома (рис. 4), но, по-видимому, характерное время этого процесса больше, чем для меди.

Проведенные исследования показали, что измерения концентрации всех элементов, за исключением углерода, удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 54153 [3]. Соответственно, при измерениях концентрации этих элементов в сталях можно использовать значения погрешности (расширенной неопределенности) из таблицы А1 ГОСТ Р 54153. Для определения погрешности содержания углерода такое использование не очевидно. Возможно, более адекватно использование стандартного статистического метода [4]. В рамках этого метода вычисляется стандартное отклонение среднего арифметического $S_n(C)$:

$$S_n(C) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum (C_i - C_{av})^2}$$

Затем вычисляется случайная составляющая погрешности $\Delta(C)$:

$$\Delta(C) = \pm t_p \cdot S_n(C),$$

где C_i – значение концентрации i -го параллельного измерения, n – общее количество измерений, C_{av} – среднее значение, t_p – коэффициент Стьюдента, $\nu = n-1$ – количество степеней свободы.

Для упрощения вычисления отклонения среднего арифметического $S_n(C)$ можно воспользоваться возможностями программы «Атом 3», входящую в состав вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт». Необходимые параллельные измерения концентрации данного элемента собираются в одной «Пробе» основного окна программы. При этом автоматически вычисляется среднее значение концентрации и среднее квадратичное отклонение СКО. При использовании значения СКО величина $S_n(C)$ вычисляется как

$$S_n(C) = \frac{СКО}{\sqrt{n}}$$

В ходе наших исследований были отдельные дни, когда измерения проводились в течение рабочего дня с периодичностью около 1 ч. Данные для времени около 68 и 165 ч (рис. 2 и 3) были использованы для расчета погрешности измерения концентрации углерода согласно выше описанной методике. Результаты расчета погрешности для доверительной вероятности 0,95 приведены в таблице. Сравнение расчетных погрешностей с данными ГОСТ Р 54153 показывает, что расчетные значения либо меньше, либо сравнимы со значениями, приводимыми в ГОСТ Р 54153.

Таблица

Время (ч)	РГ-25а			УГ6и		
	C_{av}	$\Delta(C)$ (расчет)	$\Delta(C)$ (ГОСТ Р 54153)	C_{av}	$\Delta(C)$ (расчет)	$\Delta(C)$ (ГОСТ Р 54153)
68	0.178	0,010	0,016	0.252	0.025	0.024
165	0.174	0,012	0,016	0.266	0.014	0.024

В заключение, проведена проверка стабильности градуировочных характеристик имеющегося в нашем распоряжении вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт» в течение около 2200 ч (92 дня) для элементов, входящих в состав сталей. Получено, что для таких элементов как медь, марганец необходимо делать переградуировку с периодичностью около 30 дней. В то же время для углерода, кремния, ванадия необходимости в переградуировке выявлено не было в течение времени наблюдения. Показано, что измерения концентрации углерода характеризуются повышенным разбросом, но это не приводит к значимому увеличению значения погрешности.

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

Литература

1. *Гаранин В.Г., Зарубин И.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Саушкин М.В.* Определение состава металлов и сплавов на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 115-123.
2. *Куропятник И.Н., Макаров А.В.* Опыт использования вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» для определения состава металлов и сплавов нестандартной формы // Материалы XIII Международного симпозиума "Применение анализаторов МАЭС в промышленности", Новосибирск. 2013. С.114.
3. ГОСТ Р 54153 2010 Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа. - Москва: Стандартинформ, 2012. 12 с.
4. РМГ 43-2001 Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений».

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ

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

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: forem@bk.ru

Аннотация

В статье приведены основные принципы атомно-эмиссионного спектрального анализа неметаллических включений с искровым возбуждением. Показана возможность проведения такого анализа с помощью спектрометра с системой регистрации на основе опытной линейки фотодетекторов БЛПП-2000, описан ряд экспериментов. Приведены первые количественные результаты.

При современных требованиях к материалам знание химического состава металлического сплава не является достаточным условием для того, чтобы обеспечить его высокое качество. Примесные элементы, такие как углерод, азот, кислород, алюминий и другие, образуют различные оксидные, карбидные, нитридные и карбонитридные включения, существенно изменяющие прочностные и пластические свойства металла. Особенно нежелательны оксидные неметаллические включения в металле. Они оказывают негативное влияние на весь комплекс рабочих свойств [1]. Поэтому состав, количество и размеры неметаллических включений необходимо контролировать.

Традиционно, для количественного анализа неметаллических включений в сталях, применяется сканирование электронным микроскопом. Этот метод является наиболее прецизионным, но требует больших затрат времени. Наряду с ним применяется газовый фракционный анализ и атомно-эмиссионный спектральный анализ с искровым возбуждением (Pulse Discrimination Analysis – Optical Emission Spectroscopy – PDA-OES).

Основное преимущество оптической эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением над другими методами обнаружения неметаллических включений – это высокая скорость выполнения, что позволяет использовать ее даже для производственного контроля. Впервые этот метод был использован для качественного анализа неметаллических включений в 1976 г. [2]. С тех пор метод начал применяться при производстве сталей и других сплавов, к которым предъявляются особенные требования по чистоте. Проведение количественного анализа включений стало возможным после работы [3]. Наиболее часто спектроскопия с искровым возбуждением используется для количественного определения включений оксида алюминия Al_2O_3 в сталях с предельно низким содержанием углерода (IF-сталях), которые применяются в автомобильной промышленности.

Процесс анализа происходит следующим образом. Образец шлифуется и устанавливается на аргоновый штатив, где подвергается воздействию последовательных искровых разрядов (рис. 1). Излучение эмиссии, возбужденное каждой искрой,

раскладывается в спектр полихроматором. Интенсивность этого излучения регистрируется для выбранных спектральных линий. Полученные данные представляют в виде зависимости интенсивности от номера искры для каждого спектрального канала. Среднее значение фонового сигнала соответствует содержанию элемента в растворенном виде. Аномально высокие значения – всплески интенсивности аналитических линий элементов соответствуют включениям. Определение размера включений основывается на предположении, что интенсивность, соответствующая определенному элементу, пропорциональна массе этого элемента, испаренной искрой. Для определения массы элемента во включении используют градуировочные графики, построенные с помощью образцов с хорошо известными концентрациями элементов.

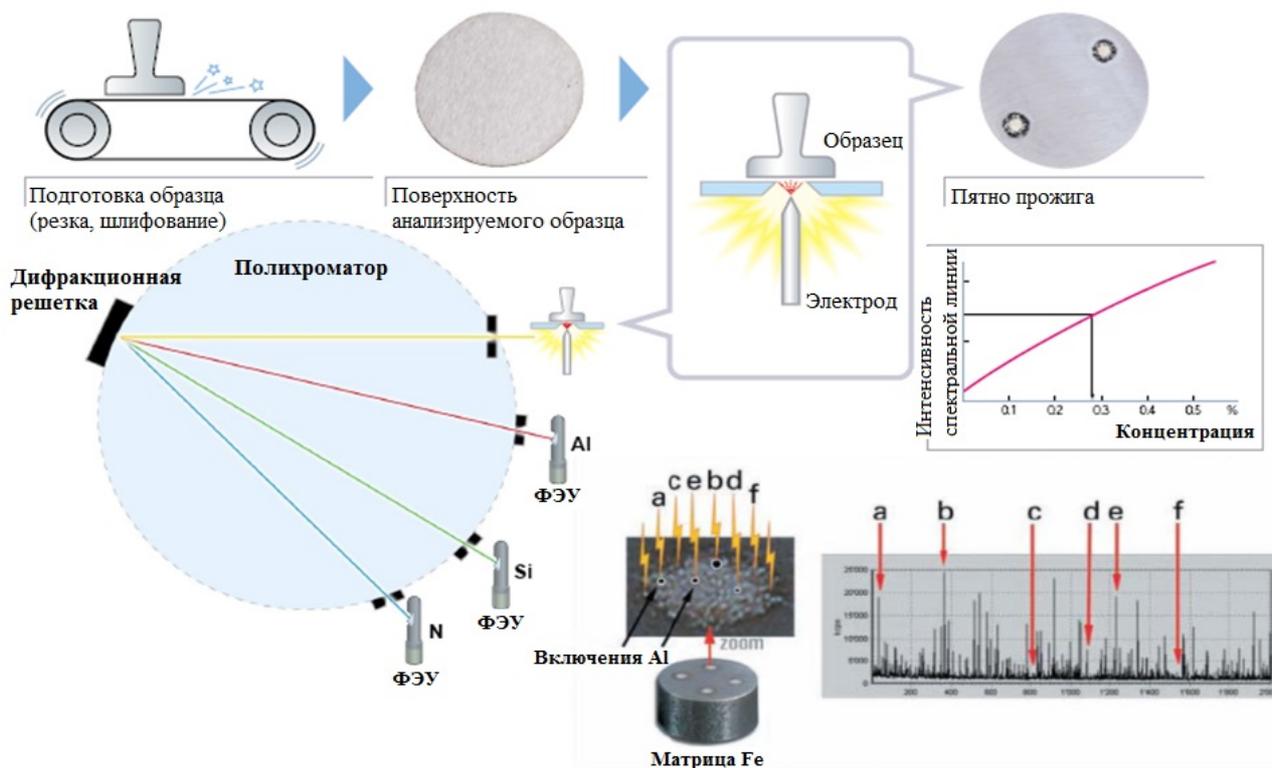


Рис. 1. Принцип оптической эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением [4]

Большинство включений составляют малую долю вещества, испаренного одной искрой (табл. 1) [5]. Нижний предел обнаружимого размера включений зависит от множества факторов, основным из которых является фоновый сигнал элементов, входящих в их состав. На практике предел обнаружения часто соответствует размеру включения диаметром 1 мкм, но для некоторых элементов он может быть значительно ниже.

Таблица 1. Доли массы и объема включений оксида алюминия в веществе массой 64 нг, испарённой одной искрой

Диаметр (мкм)	Масса (нг)	Доля массы (%)	Доля объема (%)
0,7	0,00070	0,0011	0,0022
1,4	0,0056	0,0088	0,018
2,8	0,045	0,07	0,14
5,6	0,36	0,56	1,13

11,3	2,8	4,5	9,0
------	-----	-----	-----

Традиционно, в качестве системы регистрации интенсивности аналитических линий элементов, входящих в состав включений, используются фотоэлектронные умножители (ФЭУ). Однако такая система обладает недостатками. Она чувствительна к дрейфу регистрируемых линий и не позволяет учитывать спектральный фон индивидуально для каждой искры, так как регистрируется не весь спектр, а только несколько спектральных линий. Спектрометры с системой регистрации на основе многоэлементных твердотельных детекторов излучения (ТДИ) лишены этих недостатков, поэтому можно ожидать получения с их помощью лучших характеристик анализа неметаллических включений.

Таким образом, целью работы является исследование возможности количественного определения неметаллических включений в сталях методом оптической эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением и регистрацией спектров многоэлементными твердотельными детекторами излучения.

Экспериментальная установка

Экспериментальная установка была создана на основе вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт», построенного по схеме Пашена-Рунге [6]. Основные характеристики спектрометра приведены в табл. 2. Спектрометр оснащен продуваемым аргоном искровым штативом. Искровые разряды формировались с помощью спектроаналитического генератора «Шаровая молния», который позволяет с высокой точностью задать форму разряда. Его характеристики приведены в табл. 3. В качестве системы регистрации использовалась быстродействующая опытная линейка БЛПП-2000, которая была синхронизована с генератором «Шаровая молния». Линейка регистрировала спектральный диапазон 309-319 нм, в который попадают аналитические линии Са (315,89 нм, 317,93 нм) и Al (309,27 нм). Время экспозиции выбиралось таким образом, чтобы всё излучение, рождённое искрой, было зарегистрировано.

Для обработки данных была разработана программа в среде Matlab, которая позволяет выделить вспышки спектральной линии по критерию 3σ , получить гистограмму распределения интенсивностей спектральной линии, распределение соответствующих вспышкам включений по размерам и произвести статистический анализ данных.

Таблица 2. Оптические характеристики вакуумного полихроматора спектрометра «Гранд-Эксперт»

Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0,4
Дифракционная решётка (вогнутая, нарезная, классическая)	
Частота штрихов, штр/мм	2400
Радиус кривизны, мм	1000
Рабочий порядок спектра	первый
Направление угла блеска, нм	220
Размер заштрихованной области, мм	60 * 50

Таблица 3. Характеристики спектроаналитического генератора «Шаровая молния»

Амплитуда тока в импульсе, А	1 ÷ 250
Частота повторения импульсов разряда, имп/с	1 ÷ 1000
Скважность, %	1 ÷ 100
Точность стабилизации тока дуги, %	0,1
Скорость нарастания тока в разряде, А/мкс	50
Длительность разрядного импульса, мкс	10 ÷ 2000
Максимальная энергия импульса, Дж	10

Выбор режима искрового генератора

Параметры искрового разряда, применяемые в стандартном интегральном анализе не подходят для определения включений, поскольку такой разряд обладает слишком большой энергией, что приводит к локальному переплавлению, а значит к гомогенизации пробы. С помощью серии экспериментов, а также опираясь на данные об используемых для анализа параметрах искрового разряда, приведенные в работе [7], был выбран оптимальный режим искрового генератора для анализа содержания неметаллических включений.

В качестве образца для экспериментов была выбрана сталь марки 40Х, в которой алюминий присутствует как в растворенном, так и в нерастворенном виде (в виде включений оксида алюминия). Для набора статистики были произведены серии прожигов образца, по несколько тысяч искр каждый, с разными параметрами искры. Различные режимы разряда сравнивались по таким параметрам, как среднее отношение сигнал/шум (ОСШ) вспышек интенсивности спектральной линии, соответствующих включениям, относительное среднеквадратичное отклонение (ОСКО) уровня фонового сигнала, соответствующего растворенному элементу, и количество зарегистрированных за фиксированное число искр вспышек интенсивности спектральной линии, соответствующих включениям.

Таким образом, был выбран режим (рис. 2) с силой тока в максимуме искрового импульса 150 А, что соответствует параметрам разряда, которые применяются в существующих приборах. Для того чтобы свести к минимуму переплавление образца, значение тока дуговой части было выбрано минимальным, которое позволяет получить искровой генератор, а именно 20 А. Длительность разряда (90 мкс) подбиралась в соответствии с наилучшим из полученных соотношением значений ОСКО, ОСШ и количества вспышек. Эти данные для различных длительностей разряда приведены на рис. 3.

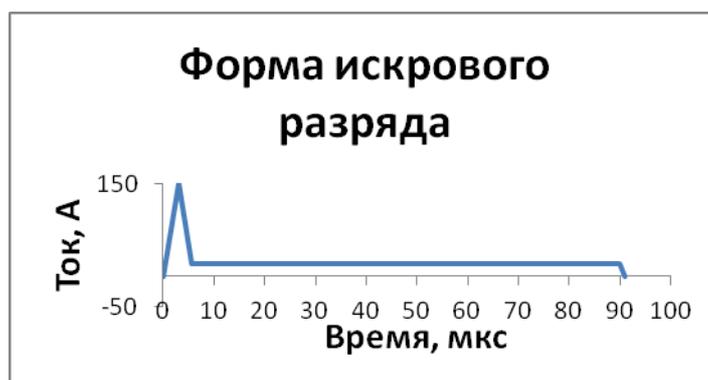
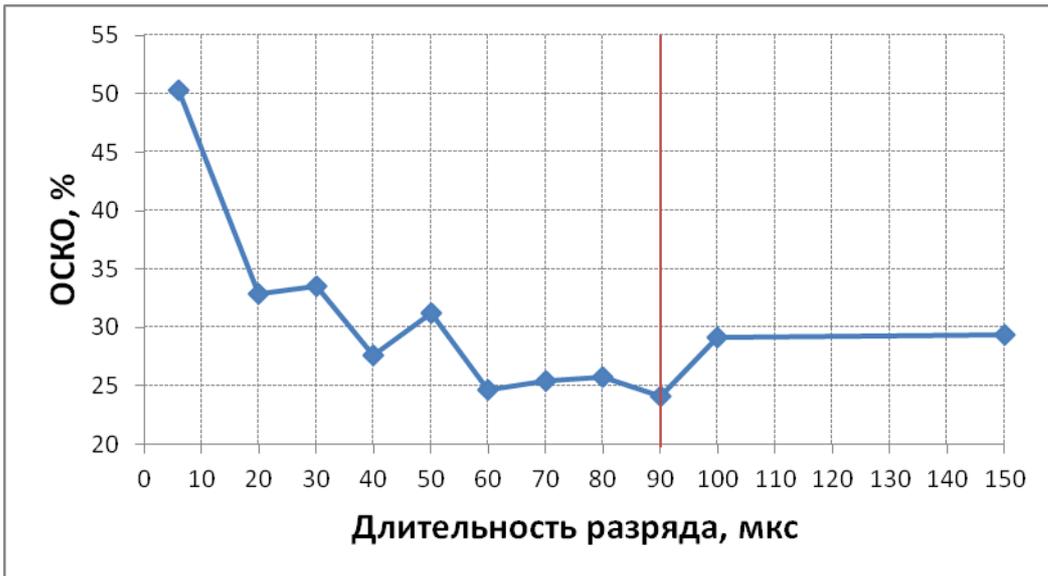
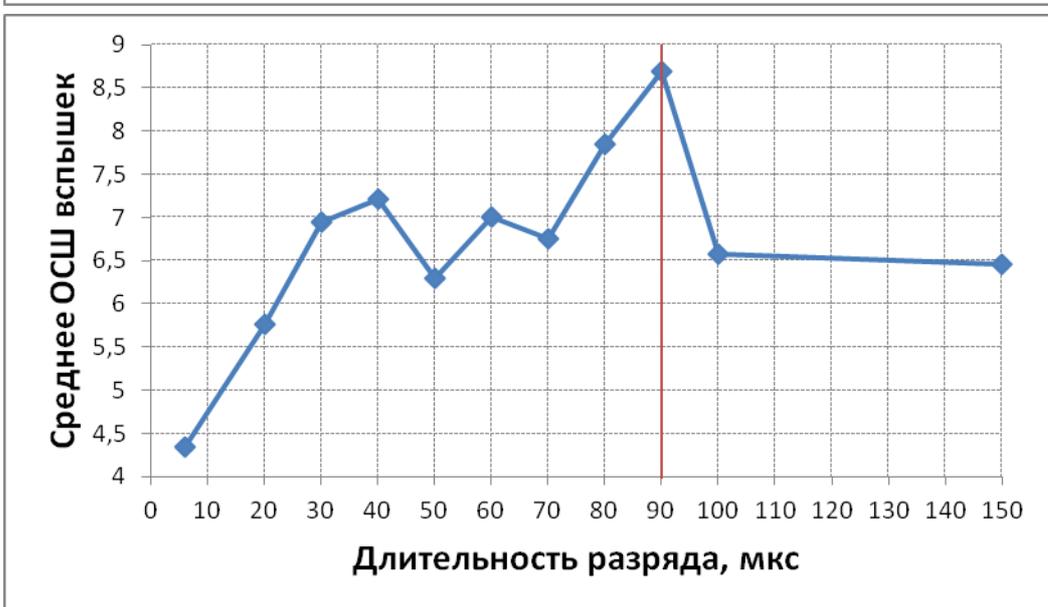


Рис. 2. Параметры искрового разряда: ток в максимуме – 150 А, ток дуговой составляющей – 20 А, длительность – 90 мкс

а)



б)



в)



Рис. 3. Выбор длительности разряда: а) – ОСКО интенсивностей, соответствующих растворенному алюминию; б) – среднее ОСШ всплеск интенсивности, соответствующих включениям оксида алюминия; в) – среднее количество всплеск интенсивности (включений) на 2000 разрядов

На рис. 4 приведена зависимость интенсивности линии алюминия от номера искры, полученная с использованием выбранного режима. На графике видны всплески интенсивности, соответствующие включениям, которые значительно превосходят средний уровень сигнала, соответствующий растворенному содержанию алюминия. ОСШ зарегистрированных всплесков >3 , что говорит о наличии возможности количественного определения неметаллических включений в сталях методом оптической эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением и регистрацией спектров быстродействующим анализатором МАЭС с опытной линейкой БЛПП-2000.

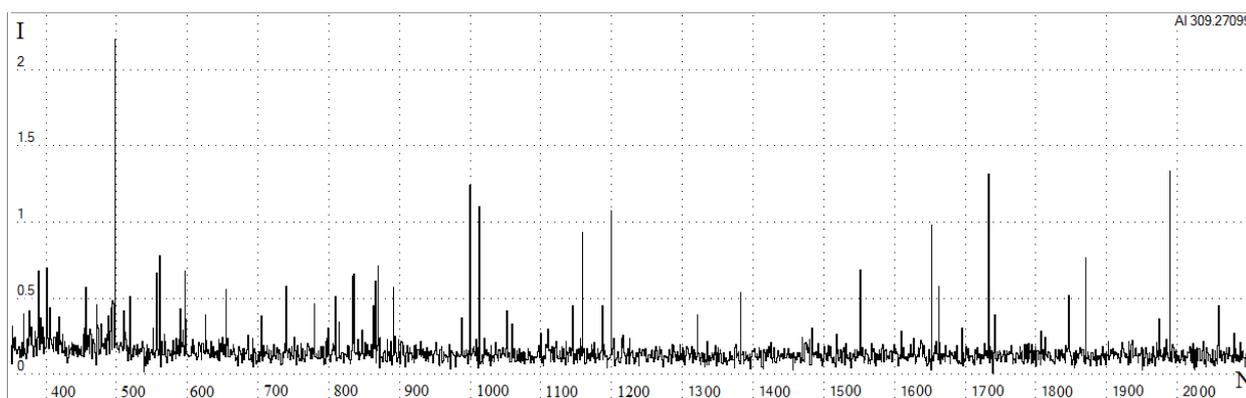


Рис. 4. Зависимость интенсивности линии алюминия от номера искры в образце стали 40X

Использование внутреннего стандарта

Из литературы [8] известно, что можно использовать спектральную линию железа в качестве внутреннего стандарта при анализе включений для повышения ОСШ при условии, что существует корреляция между интенсивностями линий аналита и основы. Но, поскольку одним из существенных отличий использования линеек ТДИ является то, что они позволяют вычислить уровень спектрального фона для каждой отдельной искры, который существенно флуктуирует, возникает вопрос, целесообразно ли использовать линию железа в качестве внутреннего стандарта, при условии, что фон вычитается индивидуально для каждой искры.

Корреляция между интенсивностями спектральных линий железа и алюминия существенно варьируется от образца к образцу. Например, при съемке образца стали марки 30, эта корреляция практически отсутствует (рис. 5а), тогда как для стандартного образца УГ5б она велика (рис. 5в). Точки, лежащие на графике корреляции выше области, в которой сконцентрировано большинство остальных точек (рис. 5б), соответствуют всплескам интенсивности линии алюминия, то есть включениям.

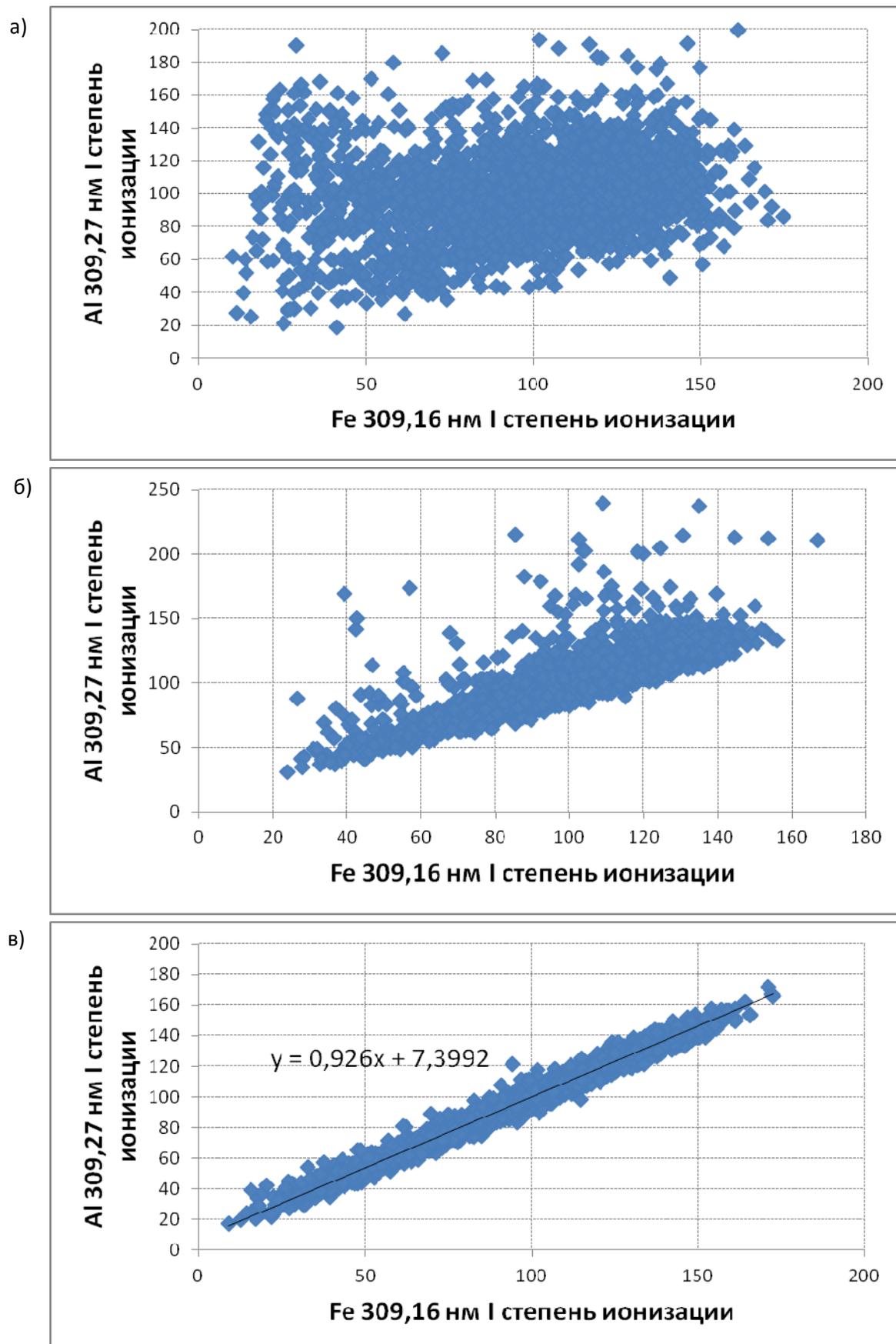


Рис. 5. Графики корреляции интенсивностей спектральных линий железа (Fe 309,16 нм I степень ионизации) и алюминия (Al 309,27 нм I степень ионизации) для различных образцов: а) сталь марки 30, б) стандартный образец УГ0б, в) стандартный образец УГ5б. Значения интенсивностей вычислены с учетом фона и нормированы на 100%

При применении линии железа в качестве внутреннего стандарта, ОСКО сигнала, соответствующего растворенному алюминию, изменяется в соответствии с графиками корреляции: несколько ухудшается в случае низкой корреляции (сталь 30, ОСКО Al ~24%, ОСКО Al/Fe ~28%) и существенно уменьшается в случае высокой (стандартный образец УГ56, ОСКО Al ~27%, ОСКО Al/Fe ~7,5%). При этом во всех случаях в сигнале появляются вспьшки интенсивности, которые отсутствовали до поточечного деления на линию матрицы (рис. 6). Эти новые вспьшки могут возникнуть даже в том случае, когда интенсивность спектральной линии алюминия принимает значение ниже среднего, при условии, что интенсивность спектральной линии железа тоже мала.

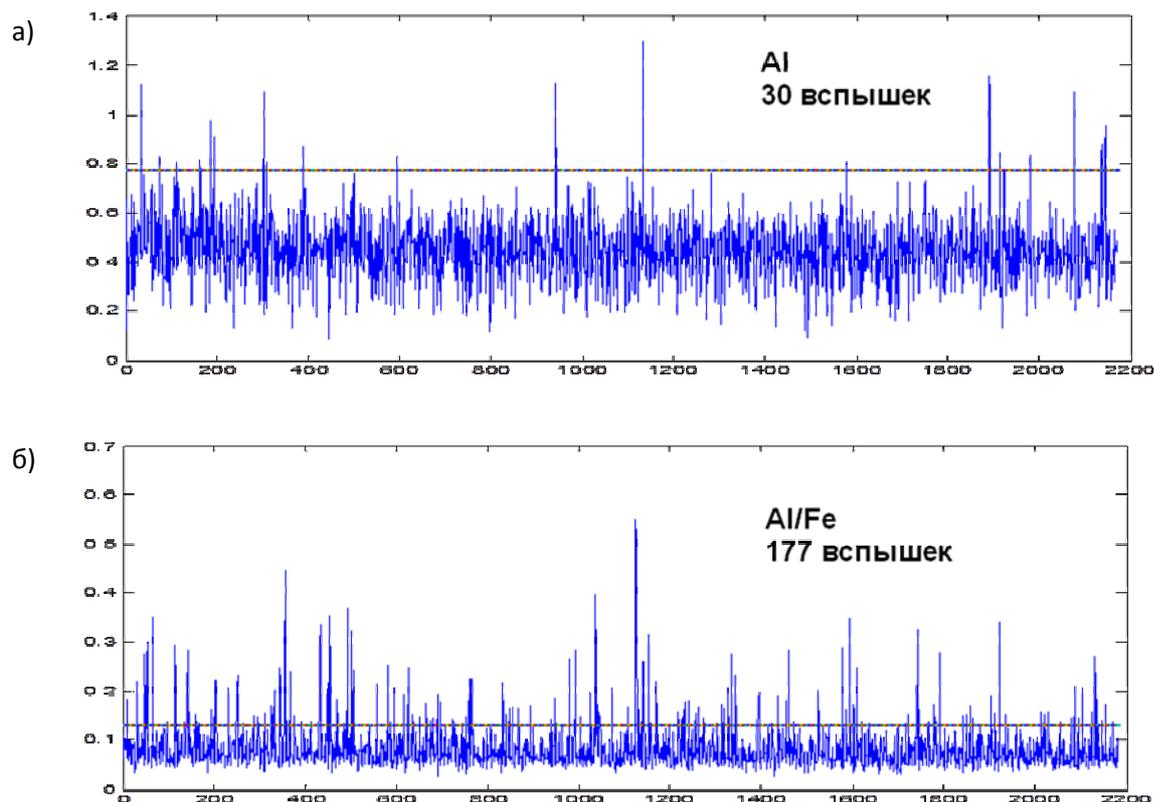


Рис. 6. Зависимость интенсивности от номера искры в образце стали 30: а) интенсивности спектральной линии алюминия, б) интенсивности спектральной линии алюминия, деленные на интенсивности линии основы

Для того чтобы попытаться ответить на вопрос, действительно ли вспьшки интенсивности сигнала, возникающие после деления на линию основы, соответствуют включениям, рассмотрим гистограммы распределения интенсивностей спектральной линии алюминия и отношения интенсивностей спектральной линии алюминия к интенсивностям линии железа. Согласно теории [3], распределение интенсивностей растворенного алюминия (или другого растворенного элемента) подчиняется закону Гаусса (рис. 7), а интенсивности, соответствующие включениям, формируют ассиметричную добавку в правой части распределения.

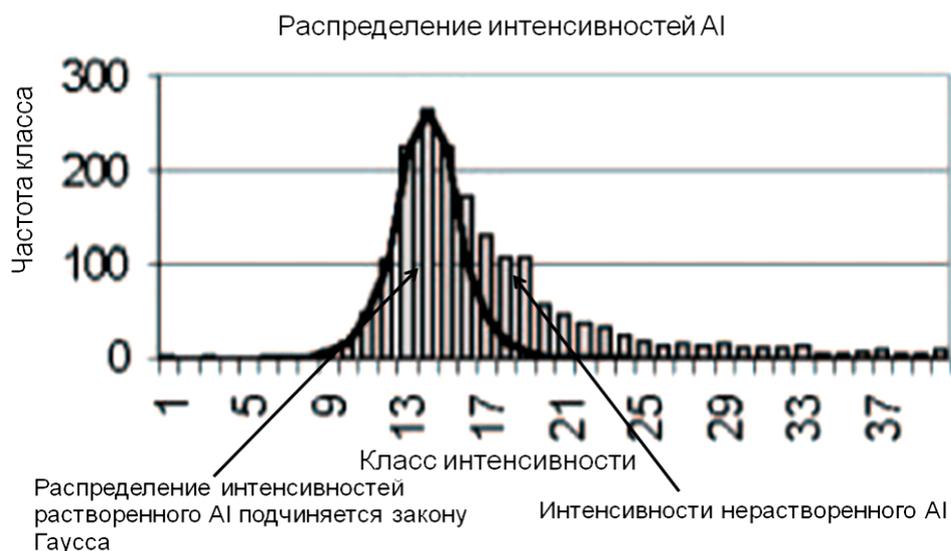


Рис. 7. Гистограмма распределения интенсивностей алюминия (теоретическая) [9]

На рис. 8 приведены гистограмма распределения интенсивностей линии Al в образце стали 30 и гистограмма распределения отношений интенсивностей линии Al к линии Fe. Видно, что распределение интенсивностей спектральной линии Al больше похоже на распределение Лоренца, тогда как распределение тех же интенсивностей, деленных на интенсивности линии основы, в значительной степени соответствует теоретическому. Этот факт говорит в пользу применения линии железа в качестве внутреннего стандарта. Однако, насколько известно из литературы [10], при количественной характеристике отдельных включений, а также при определении концентраций растворенной и нерастворенной долей алюминия в образце, внутренний стандарт не используется.

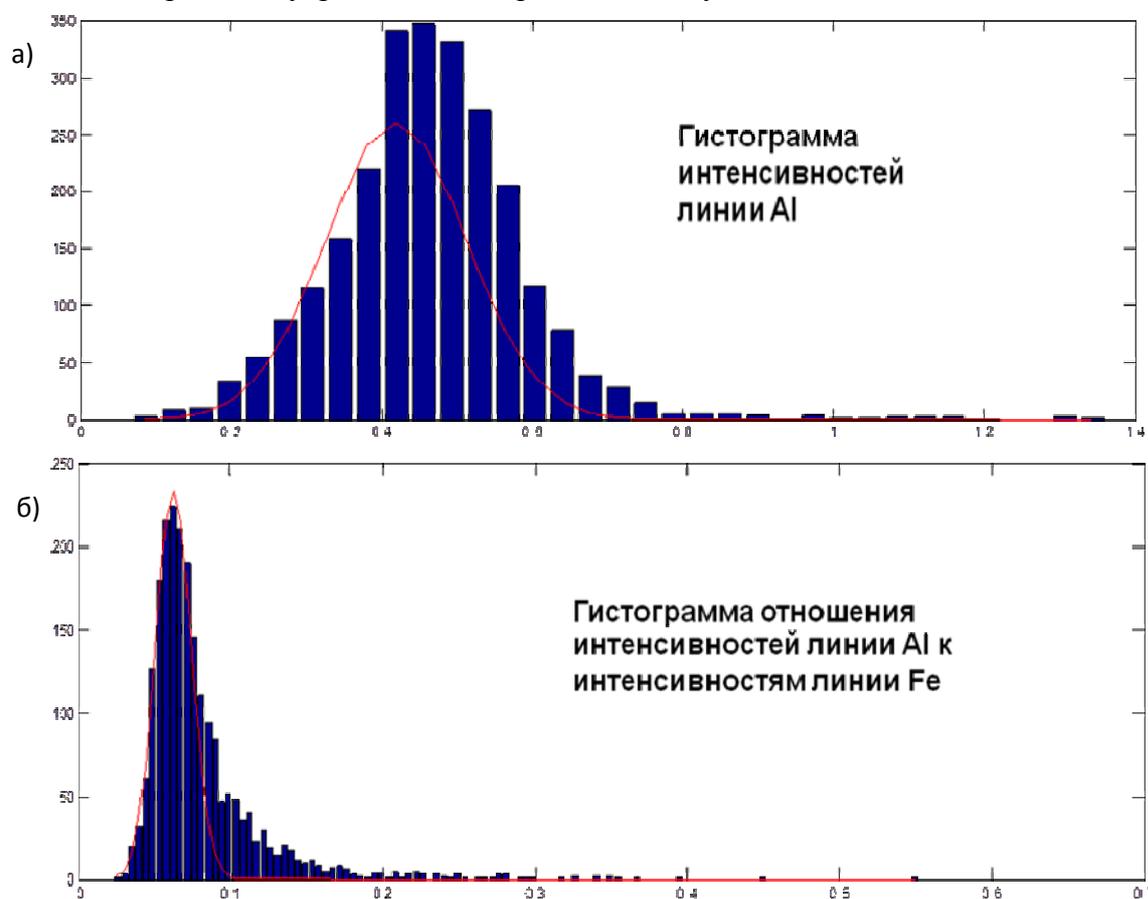


Рис. 8. Гистограммы распределения интенсивностей (сталь 30): а) спектральной линии Al, б) отношения спектральной линии Al к линии Fe

Вопрос применения поточечного деления на линию основы является спорным, поскольку на поверхности или в приповерхностном слое образца могут присутствовать каверны или полости. Попадание искры в подобные дефекты приводит к экстремально низким значениям интенсивностей спектральных линий железа, а деление интенсивностей линии алюминия на такие значения в свою очередь может стать причиной ложной вспышки, которая будет обработана как соответствующая включению. Весьма вероятно, что эта неопределенность может быть устранена, если регистрировать интенсивности спектральной линии кислорода, по вспышкам которой можно судить о наличии оксидных включений. Наиболее интенсивные спектральные линии кислорода расположены в области глубокого вакуумного ультрафиолета (~130 нм). Регистрация спектра в столь коротковолновом диапазоне с помощью линеек ТДИ сопряжена с определенными техническими задачами, которые в скором времени будут решены.

Количественная характеристика включений

На данный момент не существует стандартных образцов с аттестованными размерами неметаллических включений. Тем не менее, для количественной характеристики включений можно воспользоваться аттестованными образцами для интегрального анализа [10]. Градуировочная зависимость, построенная с помощью таких образцов, позволяет вычислить концентрацию исследуемого элемента в массе вещества, испаренной одной искрой. Для того, чтобы перейти от концентрации к массе или диаметру включений, необходимо измерить с помощью профилометрии средний объем вещества, испаряемый одной искрой.

С помощью комплекта стандартных образцов УГ06-УГ96 была построена градуировочная зависимость для линии алюминия 309,27 нм (рис. 9). Приведенная на рис. 9 зависимость была получена с использованием линии железа в качестве внутреннего стандарта. Если не использовать внутренний стандарт для построения зависимости, увеличивается отклонение точек от аппроксимирующей кривой, что приводит к увеличению погрешности и повышению предела обнаружения. Этот факт также говорит в пользу применения внутреннего стандарта для анализа содержания включений, однако, окончательное решение по этому вопросу можно будет принять только после подтверждения результатов анализа с помощью проверенного метода, например, исследования на растровом электронном микроскопе.

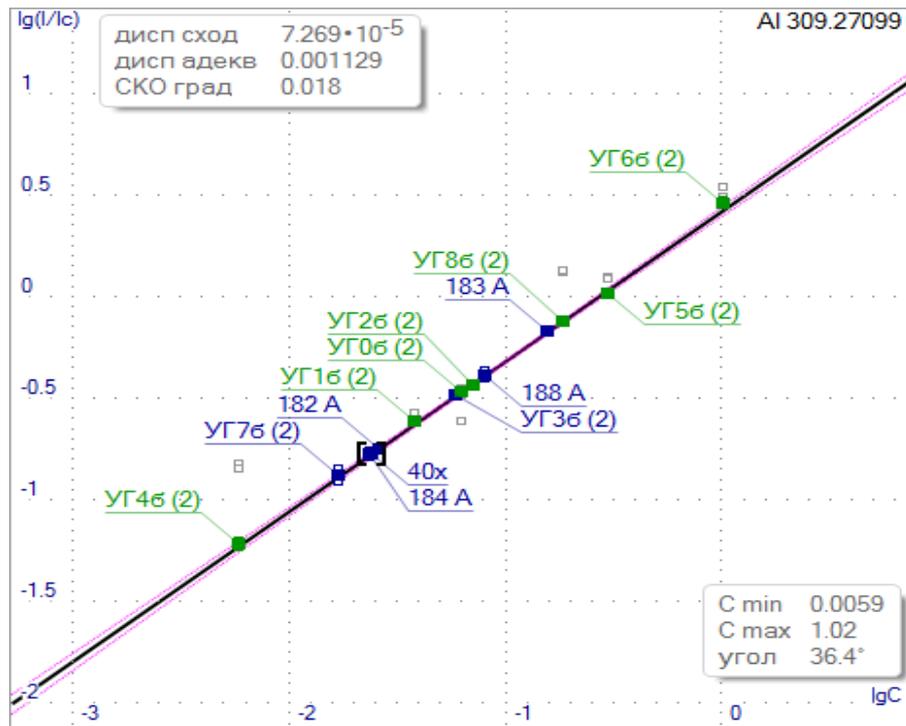


Рис. 9. Градуировочная зависимость для алюминия

Используя эту зависимость и аппроксимацию гистограммы распределения интенсивностей функцией Гаусса, можно вычислить общую концентрацию алюминия в образце (Altot) и концентрацию растворенного алюминия (Alsol). Так, для образца стали марки 40X было получено Altot – 0,025% масс., Alsol – 0,019% масс.

Кроме того, с использованием приблизительного значения массы вещества, испаряемой одной искрой, было получено оценочное распределение включений по размерам в образце стали марки 40X (рис. 10). Распределение смещено влево, что соответствует тому факту, что количество мелких включений в стали превосходит количество крупных. Это обусловлено физическими процессами, протекающими при изготовлении стали.

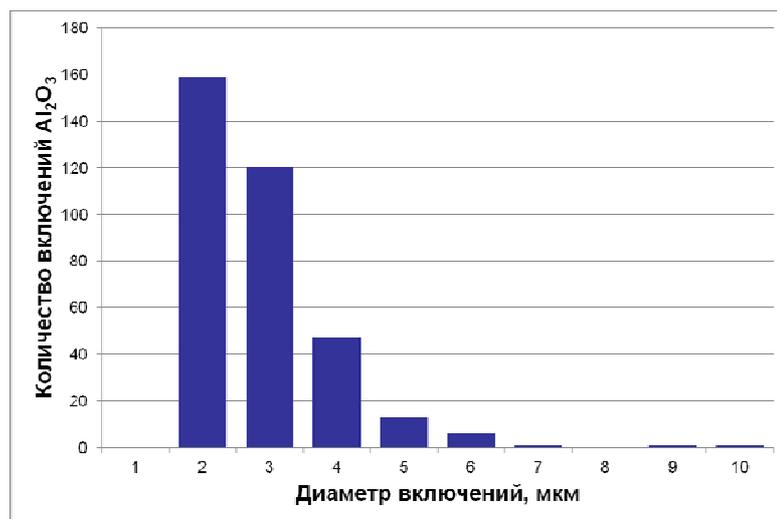


Рис. 10. Гистограмма распределения неметаллических включений по размерам в образце стали 40X, полученная с использованием приблизительного значения средней массы вещества, испаряемого одной искрой

Закключение

В ходе работы показана возможность проведения спектрального эмиссионного анализа неметаллических включений в сталях и сплавах с помощью спектрометра на основе быстродействующего анализатора МАЭС с опытной линейкой БЛПП-2000.

Получены первые количественные результаты, которые соответствуют теоретически ожидаемым, однако требуют валидации проверенным методом.

Применение внутреннего стандарта формально улучшает качество анализа (предел обнаружения и погрешность), но может привести к неадекватным результатам. Поэтому для решения вопроса о возможности использования внутреннего стандарта также необходима проверка результатов анализа достоверным методом. Эта работа уже ведется и будет освещена в следующих публикациях.

Литература

1. Григорович К.В.. Аналитическая химия в черной металлургии // Российский химический журнал. 2002. XLVI, № 4. С.88-98.
2. Imamura N.. PITCON 76. Abstract Proceedings, paper 42. 1976.
3. Falk H., Wintjens P. Statistical evaluation of single sparks //Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 1998. Т. 53, №. 1. С. 49-62.
4. Описание спектрометра Shimadzu PDA-7000 <http://www.shimadzu.ru/brochures/PDA-7000.pdf>
5. Bengston A., Didriksson R., Sedlakova M. Development of MVA techniques for quantitative determination of non-metallic inclusions in steels by OES/PDA // [C]. Proceedings of 7th International Workshop on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries. 2006. Luxembourg.
6. Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Гаранин В.Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 7-13.
7. Kuss H. M. et al. Comparison of spark OES methods for analysis of inclusions in iron base matters //Analytical and bioanalytical chemistry. 2002. Т. 374, №. 7-8. С. 1242-1249.
8. Bohlen J. M., Vogeli M.: Latest developments in inclusions and steel cleanliness analysis by OES // [C]. Proceedings of 7th International Workshop on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries. 2006. Luxembourg.
9. Spark-DAT option on-line single spark analysis ARL 4460 Metals analyzer: Application Note 41232.
10. Pande M. M. et al. Determination of Steel Cleanliness in Ultra Low Carbon Steel by Pulse Discrimination Analysis-Optical Emission Spectroscopy Technique //ISIJ international. 2011. Т. 51, №. 11. С. 1778-1787.

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИЛИКАТНОГО АНАЛИЗА, ЖЕЛЕЗА В ПРОБАХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА (ШЛАК ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ, ШЛАК КОНВЕРТЕРНЫЙ, ШТЕЙН) НА ПРЕДПРИЯТИИ ОАО «СВЯТОГОР»

Н.В.Якименко, А.В.Каратаева

ОАО "Святогор" УГМК, Свердловская обл., г.Красноуральск,
E-mail: hl_nach@svg.ru

В условиях предстоящей реконструкции по программе развития химико-металлургического производства ОАО «Святогор» с применением технологии «Ausmelt» перед химической лабораторией была поставлена задача по выдаче результатов измерений полного силикатного анализа (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Fe) в продуктах металлургического производства экспресс-методом.

Силикатный анализ на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой занимает 4-5 часов, атомно-эмиссионным методом мы можем измерить нормированную партию проб за 1-2 часа. Анализ железа химическим методом занимает 5-6 часов, атомно-эмиссионным методом мы можем измерить нормированную партию проб за 1-2 часа. Причем измерение железа и оксидов металлов производится с одной пробы одновременно.

Учитывая расход времени, стоимость расходных материалов, используемых при анализе для определения силикатного анализа атомно-эмиссионным методом с ИСП, который не позволяет выполнять измерения каждые 2 часа по нескольким продуктам металлургического производства и отсутствием дифрактометра для определения оксидных форм в продуктах, нами был выбран атомно-эмиссионный метод определения силикатного анализа на существующем у нас анализаторе МФС-МАЭС.

Данный метод позволяет выпускать сменные результаты по определению силикатного анализа, а также полученные данные результаты дают возможность построения градуировочных графиков и оценку их стабильности по выбранным аналитическим линиям на атомно-эмиссионном анализаторе МФС-МАЭС и рентгенофлуоресцентном анализаторе РЛП-3-01.

При данной работе были рассмотрены следующие вопросы:

- выбор условий определения элементов (выбор аналитических линий, учет спектральных наложений, изучение влияния на интенсивность аналитического сигнала, анализ материалов, обработка технологии, процесса выполнения измерений);

- оценка возможностей;

- разработка методики измерений и оценка ее метрологических характеристик.

Для работы были выбраны следующие условия:

а) генератор тока:

- режим: дуга

- генерация тока: переменный

- длительность: непрерывный

- частота: 100 Гц

- ток 2, А: 5,0

- время в секундах: 100,0

б) режим измерения:

- обжиг: 1 сек.

- экспозиция: 15 сек.

- количество спектров: 1

в) при проведении измерения были выбраны от 2 до 4 спектральных линий для каждого определяемого элемента.

Используемые аналитические линии и рабочие диапазоны приведены в таблице 1.

Таблица 1

Определяемый элемент	Аналитическая линия, нм	Рабочие диапазоны концентраций, % мас
Железо	296,6998	1,08 – 48,1
	302,0639	
	302,1073	
	302,1073	
Кремний	212,4123	0,59 – 15,3
	251,6113	
	288,1579	
Алюминий	256,7984	0,14 – 3,04
	266,0393	
	308,2153	
	309,27099	
Магний	277,6690	0,09 – 1,96
	277,9831	

Построение градуировочных графиков и оценку их стабильности проводили для всех аналитических линий.

Согласно РМГ 61-2003 «Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки», было выбрано и проанализировано 20 проб штейна, конвертерного шлака и шлака гранулированного отражательной плавки соответственно.

В связи с отсутствием возможности определения металлов в оксидных формах, были определены металлы в чистом виде с последующим пересчетом их в оксиды.

После оценки была выбрана одна аналитическая линия, по полученным результатам просчитывали метрологические характеристики.

Для выполнения данной работы был выполнен набор статистических данных рабочих проб металлургического производства, а также СОО этого же производства, разработанные нашей метрологической службой, с использованием различных методов анализа и применением МИ.

После получения статистических данных различными методами и построения градуировочных графиков на атомно-эмиссионном анализаторе МФС-МАЭС, в выбранных условиях был выполнен набор статистических данных рабочих проб и СОО на анализаторе. Точность результатов оценивалась путем одновременного проведения измерений СОО, а также в качестве сравнения с результатами других методов и МИ.

В процессе работы были рассчитаны метрологические характеристики в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Полученные характеристики не уступают, характеристикам установленным ГОСТами, ТУ на данные объекты.

Метрологические характеристики различных методов определения железа приведены в таблице 2. Метрологические характеристики различных методов определения оксида магния приведены в таблице 3. Метрологические характеристики различных методов определения оксида кремния приведены в таблице 4. Метрологические характеристики различных методов определения оксида алюминия приведены в таблице 5.

Таблица 2	Определяемый показатель	Наименование объекта	Диапазон определяемых содержаний, %	Титриметрический метод			Метод атомно-эмиссионной спектроскопии (просчитанные характеристики по полученным результатам)		
				Предел повторяемости, r , %	Предел внутрилабораторной прецизионности, $R_{\text{вп}}$, %	Показатель точности, $\pm \Delta$, %	Предел повторяемости, r , %	Предел внутрилабораторной прецизионности, $R_{\text{вп}}$, %	Показатель точности, $\pm \Delta$, %
Железо		Штейн М 20.1.82.2009	От 32,00 до 40,00	0,70	1,02	0,80	0,65	1,02	0,72
		Конвертерный шлак М 20.1.82.2009	От 42,00 до 45,00	0,89	1,31	1,00	0,85	1,26	0,89
		Шлак гранулированный отражательной плавки М 20.1.82.2009	От 16,00 до 32,00	0,39	0,57	0,43	0,36	0,55	0,39

Таблица 3	Определяемый показатель	Наименование объекта	Диапазон определяемых содержаний, %	Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой			Метод атомно-эмиссионной спектроскопии (просчитанные характеристики по полученным результатам)		
				Предел повторяемости, r , %	Предел внутрилабораторной прецизионности, $R_{\text{вп}}$, %	Показатель точности, $\pm \Delta$, %	Предел повторяемости, r , %	Предел внутрилабораторной прецизионности, $R_{\text{вп}}$, %	Показатель точности, $\pm \Delta$, %
Оксид магния		Штейн М 20.1.82.2009	От 0,01 до 0,10	0,003	0,008	0,007	0,003	0,0008	0,006
		Конвертерный шлак М 20.1.82.2009	От 0,01 до 0,10	0,05	0,08	0,07	0,05	0,08	0,05
		Шлак гранулированный отражательной плавки М 20.1.82.2009	От 2,00 до 4,00	0,24	0,32	0,28	0,17	0,28	0,20

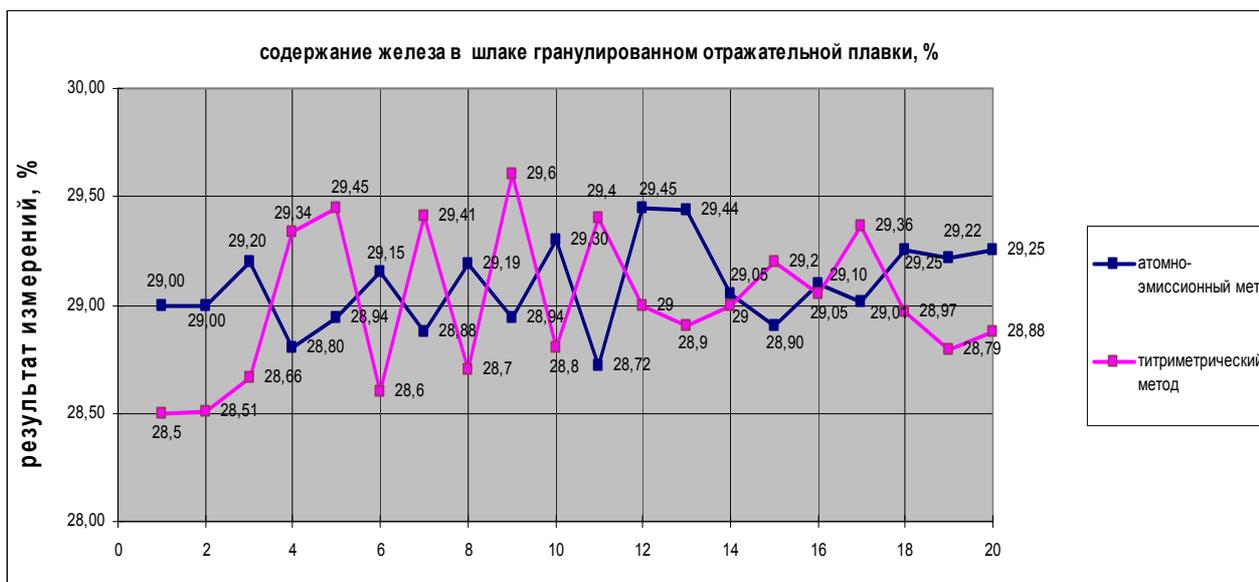
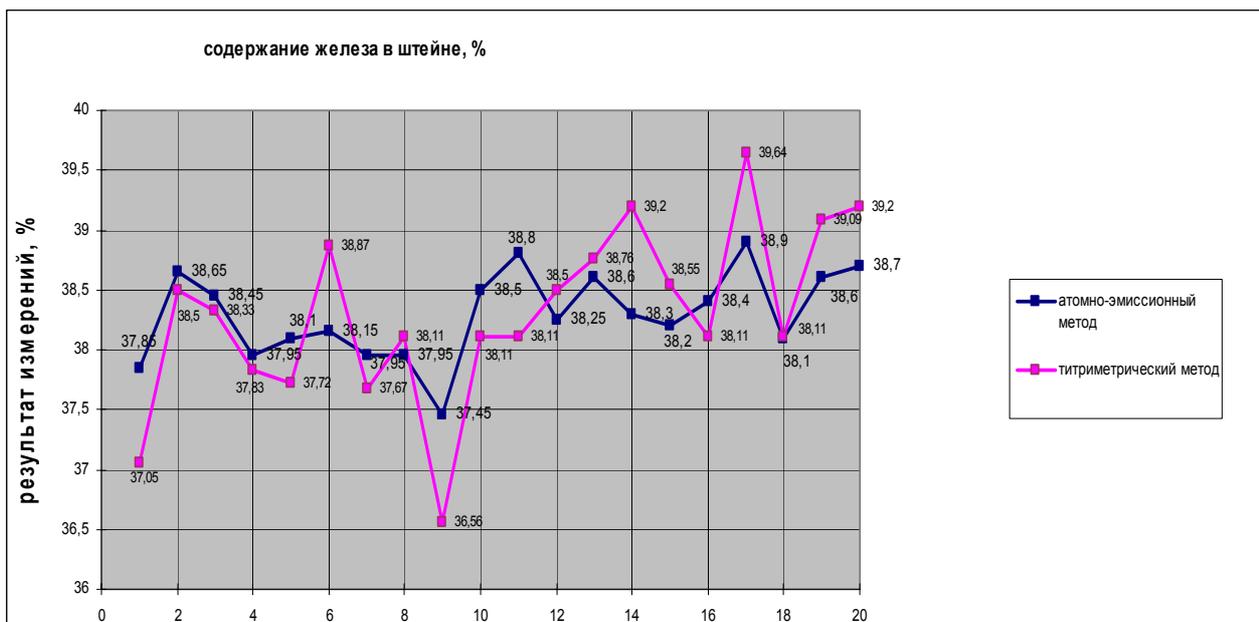


Рис. 1. Графики к таблице 2



Рис. 2. Графики к таблице 3

Таблица 4	Определяемый показатель	Наименование объекта	Диапазон определяемых содержаний, %	Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой			Метод атомно-эмиссионной спектроскопии (просчитанные характеристики по полученным результатам)		
				Предел повторяемости, γ , %	Предел внутрилабораторной прецизионности, $R_{\text{л}}$, %	Показатель точности, $\pm \Delta$, %	Предел повторяемости, γ , %	Предел внутрилабораторной прецизионности, $R_{\text{л}}$, %	Показатель точности, $\pm \Delta$, %
Оксид кремния		Штейн М 20.1.82.2009	От 1,00 до 2,00	0,10	0,17	0,14	0,09	0,17	0,12
		Конвертерный шлак М 20.1.82.2009	От 10,00 до 30,00	0,40	0,56	0,48	0,36	0,55	0,39
		Шлак гранулированный отражательной плавки М 20.1.82.2009	От 30,00 до 50,00	1,37	1,74	1,47	0,97	1,69	1,20

Таблица 5	Определяемый показатель	Наименование объекта	Диапазон определяемых содержаний, %	Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой			Метод атомно-эмиссионной спектроскопии (просчитанные характеристики по полученным результатам)		
				Предел повторяемости, γ , %	Предел внутрилабораторной прецизионности, $R_{\text{л}}$, %	Показатель точности, $\pm \Delta$, %	Предел повторяемости, γ , %	Предел внутрилабораторной прецизионности, $R_{\text{л}}$, %	Показатель точности, $\pm \Delta$, %
Оксид алюминия		Штейн М 20.1.82.2009	От 0,05 до 0,40	0,028	0,038	0,032	0,027	0,036	0,025
		Конвертерный шлак М 20.1.82.2009	От 2,00 до 5,00	0,16	0,34	0,29	0,16	0,30	0,21
		Шлак гранулированный отражательной плавки М 20.1.82.2009	От 5,00 до 10,00	0,25	0,42	0,36	0,24	0,41	0,29

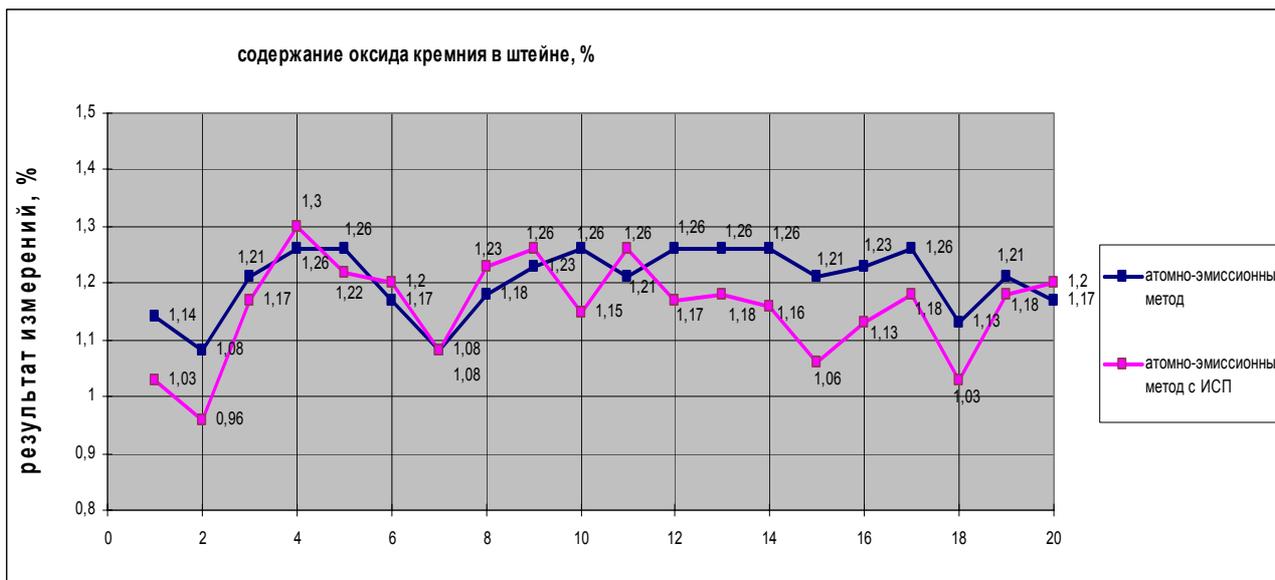


Рис. 3. Графики к таблице 4

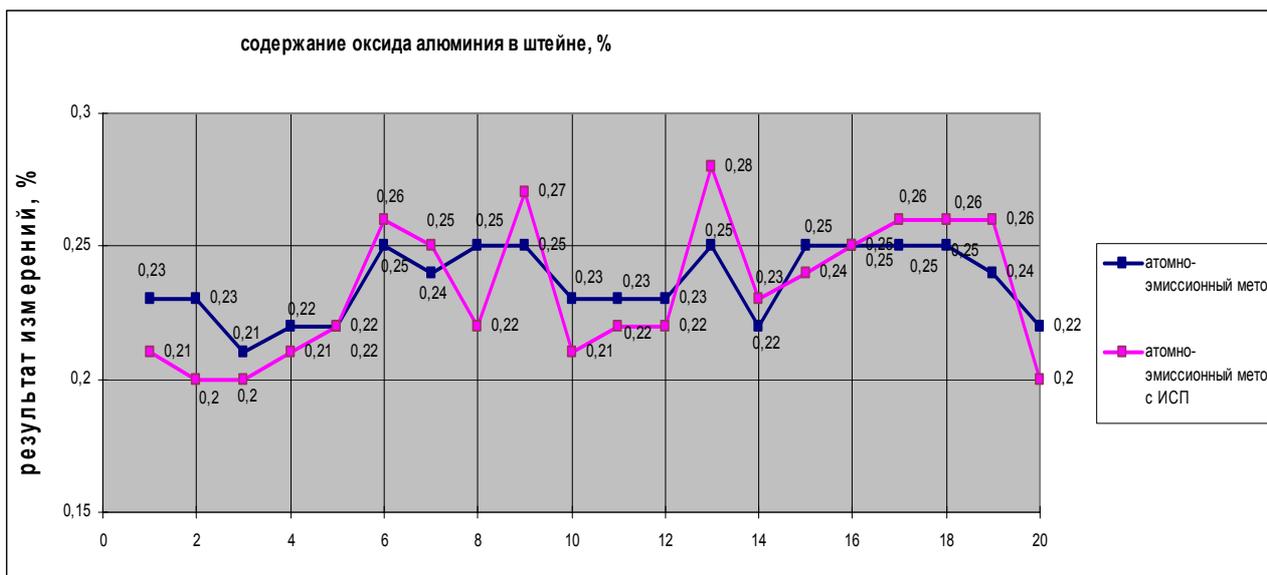


Рис. 4. Графики к таблице 5

По результатам работы можно сделать вывод, что данная работа перспективна:

1. Позволяет увеличить производительность труда в расчете на каждого работника
2. Дальнейшая работа по разработке новых методик измерений на другие объекты (обогащительное производство)
3. Сокращение времени и затрат при ежесуточном выпуске измерений полного силикатного анализа по сравнению с физико-химическим и химическим методами анализа на 30-40%. Затраты по времени и расходы на реактивы, материалы снизятся ориентировочно на 50-60%.
4. Соответственно расширение области аккредитации
5. Возможность выполнить поставленную задачу «Организация оперативного технологического контроля металлургического производства с применением технологии «Ausmelt» без дополнительных затрат и приобретения дорогостоящего оборудования.
6. Использовать данный метод как дублирующий оперативного управления по выдаче результатов анализа.

Результаты измерений полученных атомно-эмиссионным методом на атомно-эмиссионном анализаторе МФС-МАЭС приведены в таблице 6.

Таблица 6

Результаты измерений

Наименование объекта	Полученный результат измерения кремния, %	Полученный результат измерения магния, %	Полученный результат измерения алюминия, %
Штейн	0,53	0,037	0,122
	0,50	0,037	0,122
	0,56	0,040	0,111
	0,59	0,036	0,116
	0,59	0,036	0,116
	0,55	0,036	0,132
	0,50	0,040	0,127
	0,55	0,041	0,132
	0,57	0,040	0,132
	0,59	0,040	0,122
	0,56	0,036	0,122
	0,59	0,036	0,122
	0,59	0,037	0,132
	0,59	0,038	0,116
	0,56	0,040	0,132
	0,57	0,041	0,132
	0,59	0,040	0,132
	0,53	0,037	0,132
	0,56	0,039	0,127
	0,55	0,041	0,116

Продолжение таблицы 6

Наименование объекта	Полученный результат измерения кремния, %	Полученный результат измерения магния, %	Полученный результат измерения алюминия, %
Конвертерный шлак	12,92	0,49	1,97
	12,90	0,53	2,00
	13,03	0,52	1,99
	12,88	0,50	2,06
	12,96	0,52	2,00
	12,82	0,50	2,02
	12,81	0,51	1,94
	12,80	0,54	1,95
	12,87	0,53	2,04
	12,81	0,51	2,09
	12,77	0,55	2,05
	12,72	0,56	2,12
	12,75	0,54	1,97
	12,71	0,53	2,12
	12,99	0,52	2,09
	12,91	0,54	2,12
	12,76	0,52	2,07
	12,90	0,53	2,09
	12,80	0,51	2,03
	12,72	0,52	2,07
Шлак гранулированный отражательной плавки	15,21	1,67	3,22
	15,16	1,55	3,23
	15,21	1,61	3,08
	15,38	1,66	3,23
	14,98	1,61	3,21
Шлак гранулированный отражательной плавки	15,28	1,57	3,32
	15,16	1,47	3,26
	15,34	1,67	3,16
	15,42	1,60	3,12
	15,18	1,67	3,23
	15,18	1,66	3,23
	15,37	1,47	3,23
	15,63	1,55	3,15
	15,15	1,62	3,20
	14,99	1,63	3,22
	14,62	1,58	3,24
	14,38	1,63	3,36
	15,15	1,60	3,12
15,52	1,51	3,42	

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОМЕТРА КОЛИБРИ-2 ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ Na, K, Li И Rb В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

Е.В. Шабанова, А.А. Зак, Г.А. Погудина, И.М. Хмелевская, В.И. Меньшиков

ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

Высокая точность определения щелочных металлов в горных породах, рудах и минералах необходима для их классификации и, в некоторых случаях, геохронологической датировки. Приборная база ИГХ СО РАН включает многоканальный спектрометр Колибри-2 с атомизатором от прибора Perkin-Elmer модель 303 и ПО Атом, предназначенный для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом атомно-эмиссионной пламенной фотометрии (ПФ).

Существующие методики определения Na, K, Li и Rb в геохимических объектах методом ПФ являются одноэлементными (для каждого аналита применяется специфический буфер; спектры регистрируются с помощью ФЭУ) и используют водные растворы для градуировки. В связи с этим прямой "перенос" таких методик на современное оборудование с фотодиодной регистрацией спектров, которое позволяет одновременно записывать аналитические линии щелочных элементов, невозможен.

Поэтому цель исследования заключалась в разработке методики одновременного определения щелочных элементов из одного раствора при рутинной пробоподготовке для снижения временных и экономических затрат. Для этого решались следующие задачи:

- выбор условий введения растворов в пламя и регистрации спектров;
- нахождение оптимального способа вычисления интенсивности аналитической линии (ОАП – оптимальный аналитический параметр);
- проверка необходимости дополнительного буферирования растворов;
- выбор концентрации фонового раствора.

В ходе проделанной работы исключена необходимость дополнительного буферирования растворов и показана необходимость использования в градуировке растворов природных стандартных образцов.

В итоге выбраны следующие параметры и условия:

- введение растворов в пламя осуществляется в течение 40 с (время стабилизации 10 с; регистрации трёх параллельных измерений по 10 с);
- базовая экспозиция при регистрации спектров составляет 10 мс;
- ОАПы для линий Na 588,995 и 589,5924 нм; K 766,49 и 769,896 нм; Li 670,776 нм; Rb 780,0268 и 794,7603 нм являются интегральными с учётом фона на интервале;
- концентрация фонового раствора для одновременного определения Na, K, Li и Rb составляет 0,4 М HCl;
- список природных стандартных образцов для градуировки рекомендован.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ СПЕКТРОМЕТРА «ПАВЛИН» ДЛЯ ПЛАМЕННОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

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

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

E-mail: putmakov@vmk.ru

Аннотация

В работе сообщается о результатах работы по повышению эффективности пламенного спектрометра «Павлин». Переработка его конструкции позволила снизить расходы пробы (до 0,5 мл/мин) и горючего газа (до 0,5 л/мин), при этом пределы обнаружения элементов не ухудшились и составляют 0,001 мг/л для лития, калия, натрия и 0,01 мг/л для кальция.

Метод пламенного атомно-эмиссионного анализа обеспечивает низкие пределы обнаружения щелочных и щелочноземельных металлов, так как температура пламени достаточна лишь для возбуждения этих элементов. По этой причине при их определении зарегистрированный спектр имеет низкий спектральный фон и ограничивающий пределы обнаружения шум чтения может быть снижен путем накопления экспозиций. Разработанный пламенный спектрометр «Павлин» [1] на Новосибирском заводе химконцентратов успешно решает задачу определения натрия, калия, кальция и бария в растворах лития. Составными элементами прибора являются спектрометр «Колибри-2» с анализатором МАЭС, распылитель с камерой смешения, трехщелевая горелка, блок подачи газов, автоматика управления. Прибор был создан в прошлом году, однако работы по повышению эффективности его работы продолжаются. Под эффективностью понимается снижение пределов обнаружения элементов, определяемых с его помощью, увеличение доли раствора, попадающего в пламя, повышение экономичности расходования горючего газа, а также повышение безопасности работы с прибором. Таким образом, цель сообщения состоит в ознакомлении с результатами работы по улучшению пламенного спектрометра «Павлин».

Для обеспечения низкого предела обнаружения кальция и других анализируемых элементов при использовании воздушно-ацетиленового пламени необходимо, чтобы температура пламени была наибольшей. При разработке горелки учитывалось предположение, что воздух, окружающий пламя, снижает его температуру. Таким образом, в трехщелевой горелке температура пламени в центральной щели должна быть выше и, следовательно, интенсивность спектральных линий, пропорциональная температуре, также должна быть больше. Спектры, зарегистрированные с использованием однощелевой и трехщелевой горелок, подтвердили это предположение. Эти спектры показаны на рис. 1.

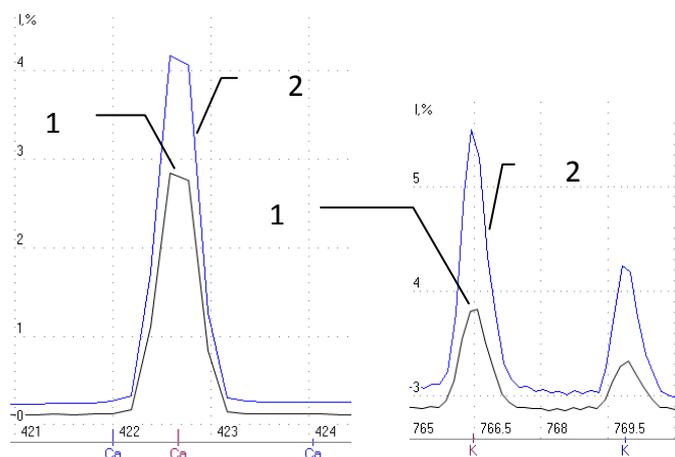


Рис. 1. Участок спектра, зарегистрированный с использованием: 1 – однощелевой горелки, 2 – трехщелевой

Для уменьшения расхода пробы был разработан новый распылитель и камера смешения. Уменьшение расхода пробы до 1,5 мл/мин потребовало подачи воздуха через два ввода. Часть воздуха вводилась для распыливания пробы, другая часть – для создания необходимой скорости истечения аэрозоля из горелки, обеспечивающей стабильность горения пламени. Кроме того, для снижения расхода горючего газа была уменьшена ширина щелей трехщелевой горелки до 0,5 мм и увеличено давление внутри распылительной камеры путем повышения уровня в гидрозатворе. В результате расход ацетилена составил 0,4-0,5 л/мин. Снижение расхода пробы не повысило пределы обнаружения, которые составляют 0,001 мг/л для натрия и калия и 0,01 мг/л для кальция.

Расход пробы 1,5 мл/мин соответствует так называемой «свободной подаче пробы» [2], когда проба засасывается благодаря пониженному давлению в распылителе. Однако при таком способе расход пробы зависит от вязкости пробы, которая определяется ее составом. Чтобы исключить эту зависимость используют дополнительные насосы, закачивающие пробу в распылитель, обычно это перистальтические насосы, их основной недостаток – пульсации в скорости поступления пробы. Нами был использован шаговый привод в подаче пробы, исключаящий эти пульсации.

Эффект от принудительной подачи иллюстрирует рис. 2, на котором показана зависимость

интенсивности линии Са от скорости подачи пробы. За единицу по оси ординат принято значение при свободной подаче пробы. Как видно, при уменьшении скорости подаваемой пробы в три раза интенсивность регистрируемых линий снижается лишь на 20%. То есть, можно говорить, что принудительная подача пробы позволяет, не ухудшая пределов обнаружения (так как интенсивность линий не снижается существенно), снизить

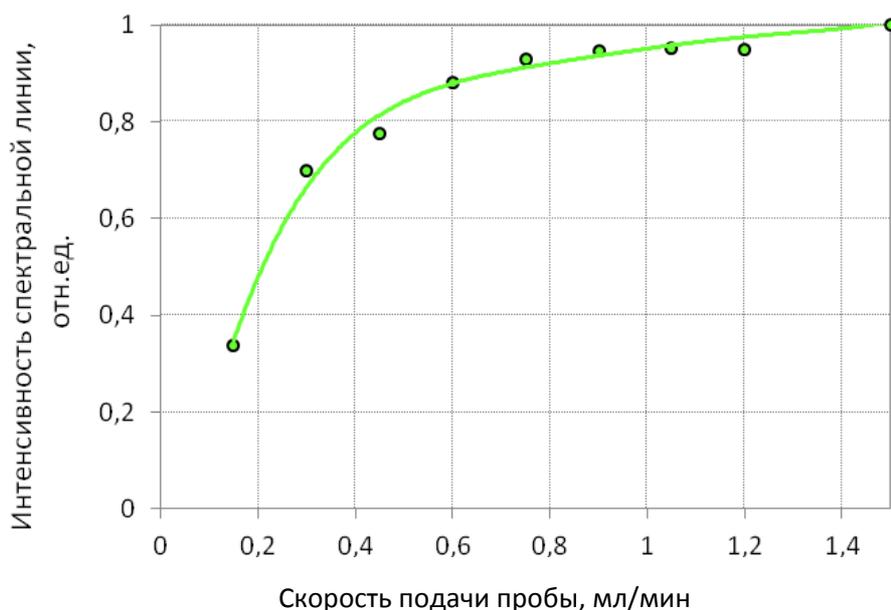


Рис.2 Влияние скорости подачи пробы на интенсивность спектральной линии

расход пробы в два-три раза. Возможной причиной того, что интенсивность линий уменьшается не значительно, является более эффективная работа распылителя, то есть при уменьшении расхода пробы и сохранении расхода воздуха на выходе распылителя аэрозоль более мелкодисперсный и большая его часть попадает в горелку.

Рис. 3 подтверждает, что снижение расхода не повлияло на пределы обнаружения, на нем приведены данные для кальция, полученные при расходе пробы 0,5 мл/мин.

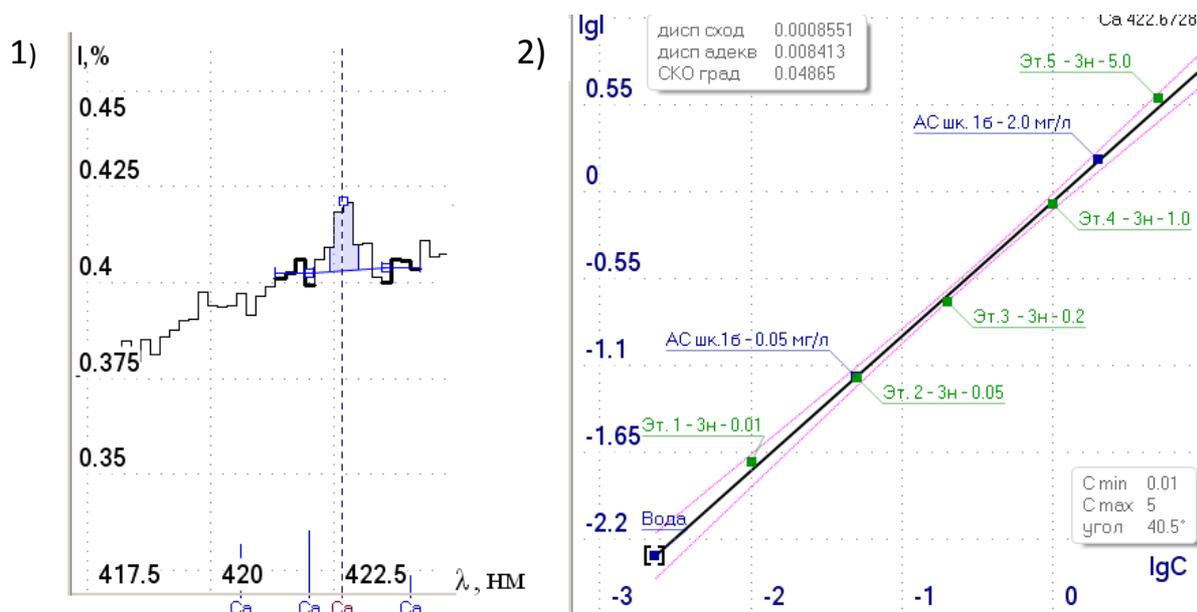


Рис. 3. Участок спектра с линией кальция при его концентрации 0,01 мг/л, зарегистрированный при расходе пробы 0,5 мл/мин (1); градуировочный график кальция, полученный при расходе пробы 0,5 мл/мин (2)

Учитывая взрывоопасность ацетилена и наличие открытого пламени, важным является вопрос безопасности при эксплуатации прибора. В переработанный прибор были добавлены электромеханические и электронные блокировки. Они допускают поджиг пламени лишь при достаточном давлении и расходе воздуха в приборе, а также препятствуют неконтролируемой утечке горючего газа и проскоку пламени внутрь горелки. В конструкции прибора нагревающиеся части защищены двойными стенками, предохраняющими от ожогов при работе. Крепление горелки имеет постоянную связь с кронштейном камеры смешения и обеспечивает быстрый и безопасный сброс давления при его повышении внутри камеры смешения.

Таким образом, проведенные эксперименты подтвердили, что использование трехщелевой горелки позволяет увеличить интенсивность регистрируемых линий. Разработанный распылитель и камера смешения с двумя вводами воздуха, а также использование принудительной подачи пробы с помощью шагового привода позволили уменьшить ее расход до 0,5 мл/мин. Построенная градуировочная зависимость для кальция подтвердила, что при уменьшении расхода пробы пределы обнаружения не ухудшаются, что, вероятно, связано с повышением КПД распылителя при уменьшении количества пробы в аэрозоле, формируемым этим распылителем. Повышена безопасность эксплуатации прибора за счет установки ряда блокировок, исключающих проскок пламени в горелку и утечку горючего газа.

Литература

1. Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Бурумов И.Д. Спектрометр для пламенного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Материалы XIII Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2013. С. 36-39.
2. Томпсон М., Уолли Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. Пер. с англ.– М.: Недра, 1988. 288 с.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР С НЕПРЕРЫВНЫМ ИСТОЧНИКОМ СПЕКТРА. ТЕКУЩЕЕ ПОЛОЖЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

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

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: kurilko_svetlana@mail.ru

Анотация

В работе приведены основные принципы одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа. Построены градуировочные графики водных растворов и определены пределы обнаружения находящихся в них элементов таблицы Менделеева. Определены пути снижения пределов обнаружения.

Введение

Широкое распространение в аналитических лабораториях для анализа жидких проб получил атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой, поскольку он позволяет одновременно определять широкий круг элементов в большом динамическом диапазоне и с достаточно низкими пределами обнаружения. Но наряду с преимуществами имеется и ряд недостатков, таких как высокое потребление аргона порядка 10 л/мин, невозможность работать с высококонцентрированными матрицами, а значит необходимость разбавления, высокая вероятность спектральных наложений. ИСП приборы практически вытеснили атомно-абсорбционные спектрометры ввиду их низкой производительности, так как метод является одноэлементным. Необходимость замены лампы полого катода для смены длины волны при отсутствии ламп на некоторые элементы понижает привлекательность этого метода для пользователя. Тем не менее, метод атомно-абсорбционного спектрального анализа (ААС) до сих пор остается не заменимым для решения ряда задач. Такие преимущества, как меньшие химические и спектральные влияния, малое потребление проб и аргона, высокая чувствительность и возможность прямого анализа проб с высокой концентрацией при реализации многоэлементности этого метода дают вторую жизнь атомной абсорбции.

Идея использовать непрерывный источник спектра не нова [1], но основная проблема состояла в том, что необходимо было регистрировать спектры поглощения с высоким разрешением. Прорыв в этой области совершила группа ученых из Германии [2], а коммерческий прибор выпустила компания Analytic Jena по названию ContrAA 300 [3] с пламенной атомизацией, а затем и ContrAA 600 с электротермической. В нем в качестве непрерывного источника спектра высокой интенсивности используется ксеноновая газоразрядная лампа высокого давления мощностью 300 Вт, эшелле-спектрометр высокого разрешения (полуширина на полувысоте (FWHM) профиля пропускания составляет 2,7 пм), однако линейный CCD – детектор с 512 пикселями регистрирует спектральный диапазон только 1 нм. Это дает возможность вычислять интеграл линии, учитывать фон и неселективное поглощение без использования дополнительных средств, таких как дейтериевая коррекция или коррекция за счет эффекта Зеемана, но одновременное определение нескольких элементов возможно только при попадании их линий на детектор, что не всегда возможно.

В противоположность концепции высокого разрешения и регистрации узкого участка спектра, был разработан прибор со спектрометром низкого разрешения [4] (Ocean Optics HR4000, FWHM 0.1 нм), но широким одновременно регистрируемым спектральным диапазоном 190-400 нм. Он позволяет определять одновременно все элементы с аналитическими линиями в заданном спектральном диапазоне, но в таком варианте прибор имеет малую чувствительность и существенно худшие пределы обнаружения (ПО), чем в традиционном анализе. Так же из-за низкого разрешения велика возможность спектральных наложений.

Если использовать непрерывный источник спектра высокой интенсивности, а так же многоканальный спектрометр высокого разрешения с регистрацией спектра в широком диапазоне, то мы получим прибор позволяющий одновременно определять широкий круг элементов с низкими пределами обнаружения.

Целью работы является определение пределов обнаружения атомно-абсорбционного спектрометра с непрерывным источником спектра и многоканальным спектрометром высокого разрешения при анализе водных растворов, а также определение путей их снижения.

Экспериментальная установка

Экспериментальная установка состоит из источника непрерывного спектра на основе дейтериевой лампы, электротермического атомизатора собственной конструкции [5] и спектрометра ДФС-458С оснащенного решеткой 1800 шт/мм и анализатором МАЭС (количество фотодиодов 10×2612), разрешение которого составляет 16 пм при ширине входной щели 15 мкм, а рабочий спектральный диапазон – 190–360 нм. На рисунке 1 представлена принципиальная схема прибора.

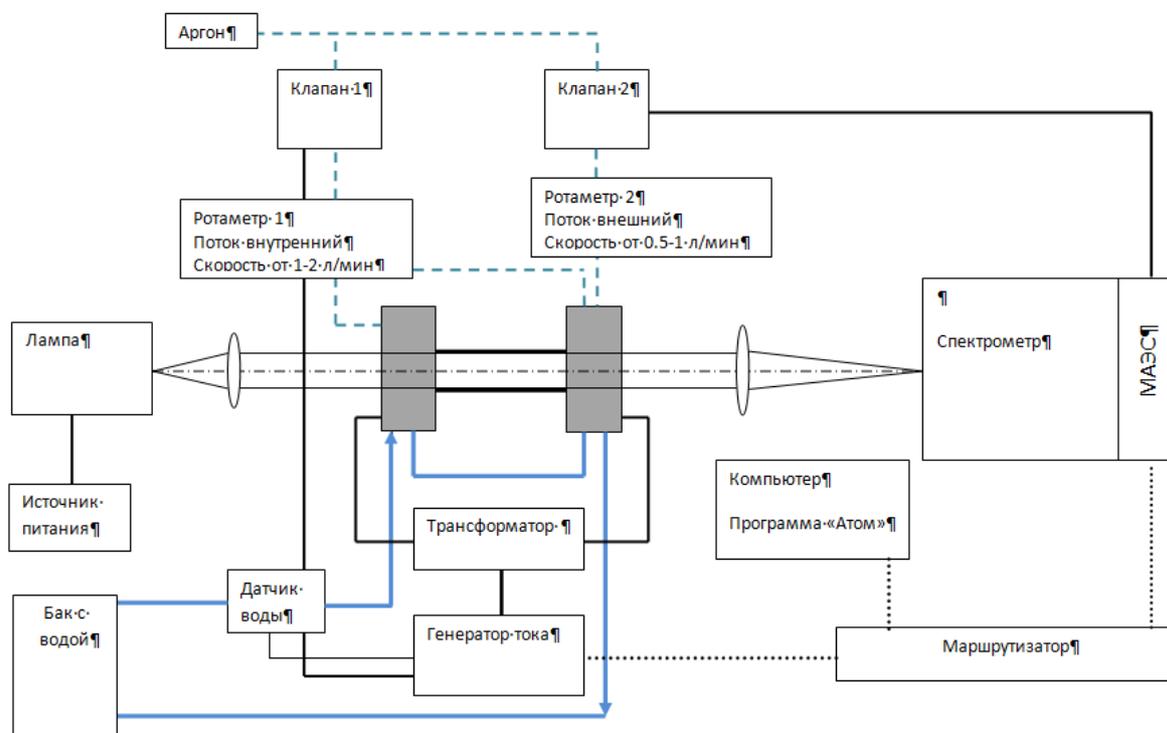


Рис. 1. Принципиальная схема прибора

Необходимо отметить большую роль источника непрерывного спектра, так как от его интенсивности напрямую зависит чувствительность метода. Нами ранее использовалась дейтериевая лампа Heraeus с телом свечения апертурой 0,5 мм [6], но лампа X2D2 Hamamatsu [7] дает интенсивность спектра почти в 2 раза выше при одинаковой оптической системе.

В работе использовалась оптическая система (рис. 2), которая переносит изображение тела свечения в центр кюветы, а затем согласует его с оптической схемой спектрометра с относительным отверстием 1/16. При этом не происходит диафрагмирования пучка кюветой.

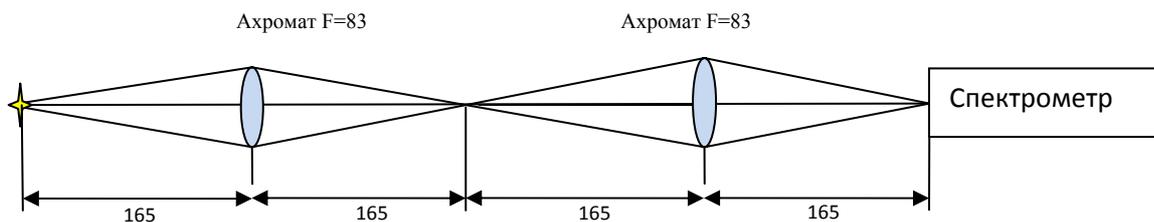


Рис. 2. Оптическая схема

Выбор параметров анализа

Для анализа водных растворов выбрана следующая методика анализа. Параметры регистрации спектров: экспозиция 250 мс, входная щель 40 мкм, что снижает ПО [5], так как за счет увеличения светосилы отношение сигнал/шум (ОСШ) растет быстрее, чем падает за счет снижения разрешения. В атомизаторе использовалась широко распространенная графитовая печь продольного нагрева с размерами: длина – 28 мм и внутренний диаметр – 5.8 мм. Через дозировочное отверстие проба объемом 60 мкл помещается в графитовую кювету, которая нагревается по выбранной температурно-временной программе (таблица 1). Температурно-временная программа выбиралась таким образом, чтобы легколетучие элементы такие, как Рb, Cd, Zn не испарялись на этапе пиролиза. На этапе атомизации прекращается продувка аргоном и регистрируются спектры с частой 4 спектра в секунду. Таким образом, записывается 20 спектров, что дает возможность построить зависимость поглощения от времени.

Таблица 1. Температурно-временная программа

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

Обработка спектров поглощения

При регистрации спектров во время этапа атомизации мы получаем линии поглощения на фоне спектра дейтериевой лампы. Далее их необходимо перевести в единицы абсорбции по закону Ламберта-Бера:

где I_0 – спектр источника, I – спектр источника с линиями поглощения.

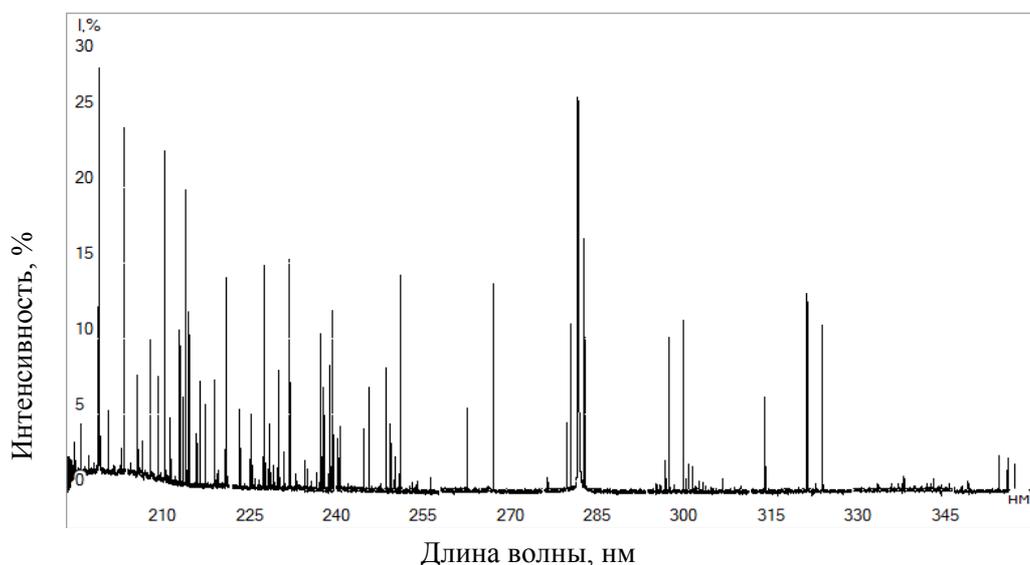


Рис.3. Спектр поглощения водного раствора МЭС-11 с концентрацией 50 мг/л

В результирующем спектре (рис. 3) выбираются аналитические линии, по которым строятся градуировочные графики для каждого определяемого элемента. Значение интенсивности линии вычисляется как интеграл по трем диодам, фон же вычисляется по 10 диодам с каждой стороны от линии. Как известно для каждого элемента существует своя зависимость поглощения от времени, которая зависит от летучести элемента. Как видно из рисунка 4, для некоторых элементов сигнал поглощения очень короткий, и если брать интеграл по всем спектрам, то в результирующий попадает и значения шумов. Чтобы избежать этого и понизить шумы, можно вырезать только полезный сигнал как показано на рисунке 5. Точка на градуировочном графике берется как среднее значения по нескольким спектра полезного сигнала.

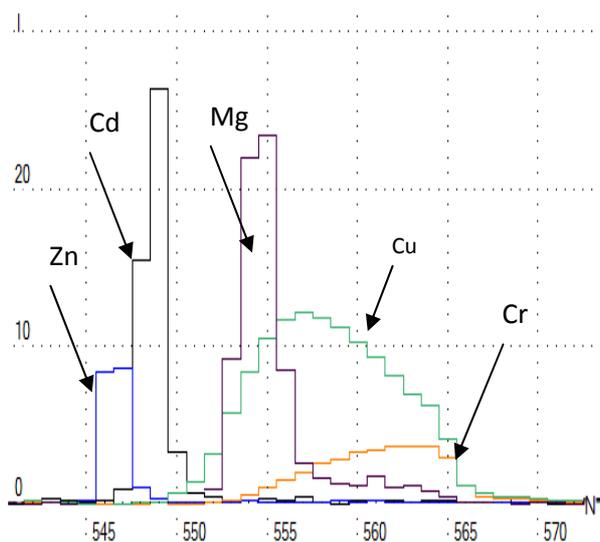


Рис. 4 Зависимость поглощения от времени для различных элементов

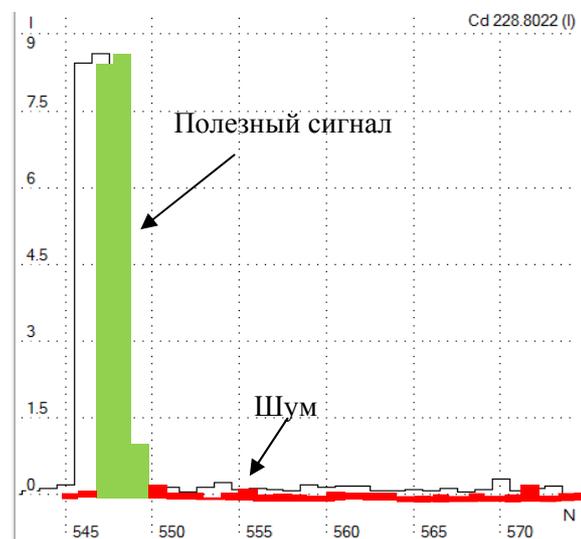


Рис.5 Выделение полезного сигнала

Пробы

Для построения градуировочных графиков использовался стандартный образец МЭС-11 с элементами: Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Bi, B, V, Ba, Pb, Mg, Sn, Sb. Из раствора концентрацией 0,5 мг/л были приготовлены растворы последовательным разбавлением с концентрациями 0,0009; 0,0018; 0,0039; 0,0078; 0,0156; 0,03125; 0,0625; 0,125; 0,250; 0,5 мг/л. Для построения каждой точки использовалось 2 параллельных значения для каждой концентрации.

Градуировочные графики

На рисунке 6 представлены градуировочные графики нескольких анализируемых элементов.

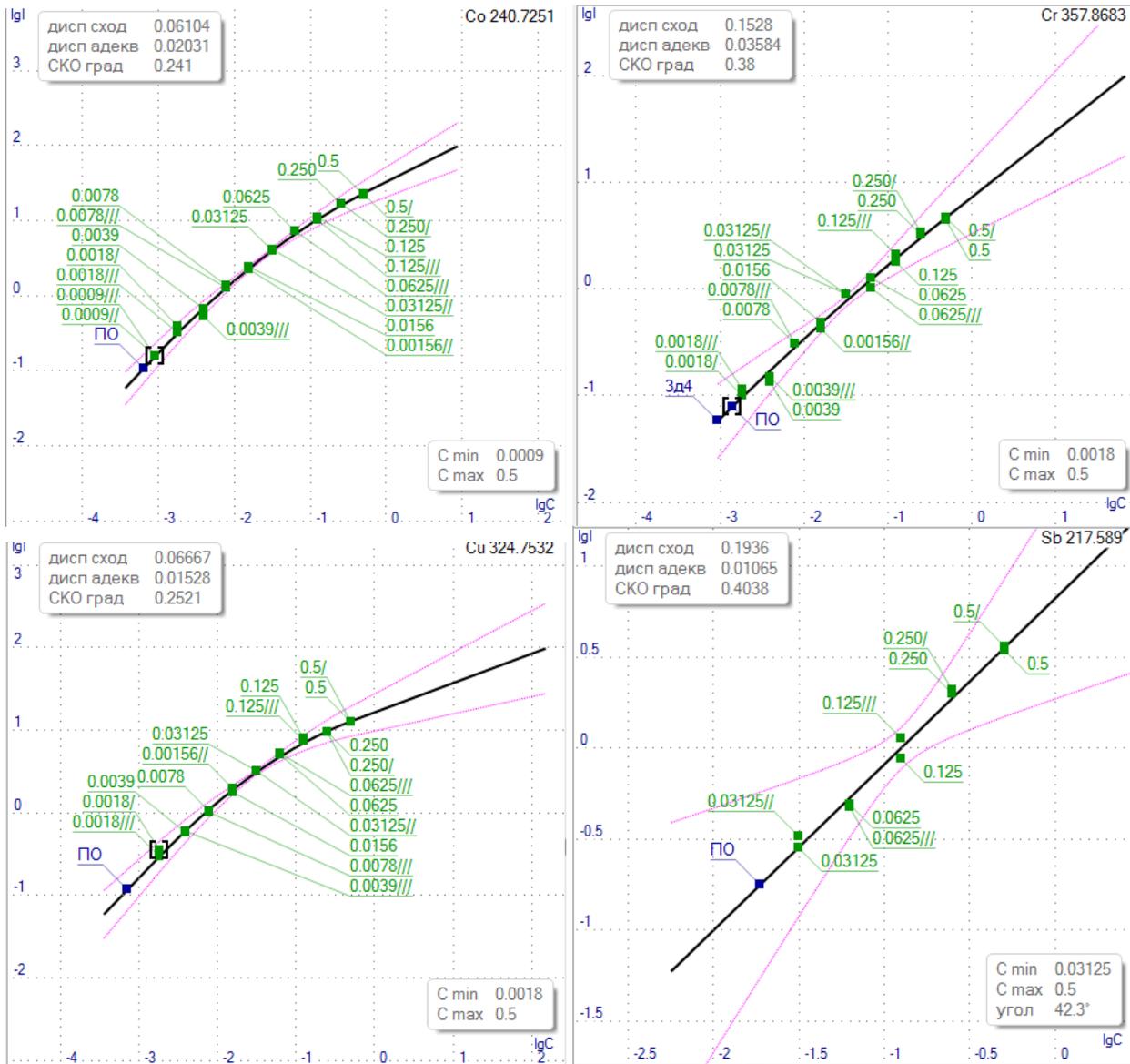


Рис.6. Градуировочные графики Co, Cr, Cu, Sb

Оценка ПО

Пределы обнаружения определяются как трехкратное превышение шумов (СКО) по десяти значениям контрольного опыта (тридистиллят). В данной работе ПО определялись по следующей формуле.

$$ПО = \frac{A_{\text{контр}}}{3 \cdot СКО} + 3 \cdot СКО$$

Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Пределы обнаружения (ПО) элементов в водных растворах

Элемент	Длина волны, нм	ПО, мкг/л	ПДК*, мкг/л	НР ААС ЭТА, мкг/л[4]	ААС ЭТА, мкг/л	ContrAA ЭТА, мкг/л
Bi	306,72	11.4	100	1.1	0.05	0.6
Co	240,72	0.6	100	5	0.15	0.008
Cr	357,86	1.2	50	0.4	0.004	0.02
Cu	324,75	0.7	1000	1	0.014	0.005
Pb	283,3	11	10	0.9	0.05	0.3
V	318,4	100	100	6.6	0.1	
Cd	228,8	0.3	1	0.9	0.002	0.004
Ni	232,0	1.9	20	4.3	0.07	0.15
Mg	202,21	1.3	40000	1	0.004	
Sb	217,6	18	5		0.05	0.3
Sn	224,6	22			0.1	

* – питьевая вода, расфасованная в емкости, ГОСТ Р 52109-2003 СанПиН 2.1.4.1116-02

При использовании более мощной дейтериевой лампы удалось понизить ПО примерно вдвое [5]. Как видно из таблицы ПО удовлетворяют требованиям САН ПИН по ПДК для питьевой воды, расфасованной в емкости, но не может конкурировать с ПО традиционных ААС приборов и спектрометром ContrAA.

Пути снижения пределов обнаружения

Полученные результаты можно улучшить, изменив ряд параметров системы. На рисунке 7 видно как взаимосвязаны элементы системы и их влияние на пределы обнаружения. Стрелочками показано что нужно сделать с параметром (увеличить или уменьшить, для того чтобы понизить пределы обнаружения)

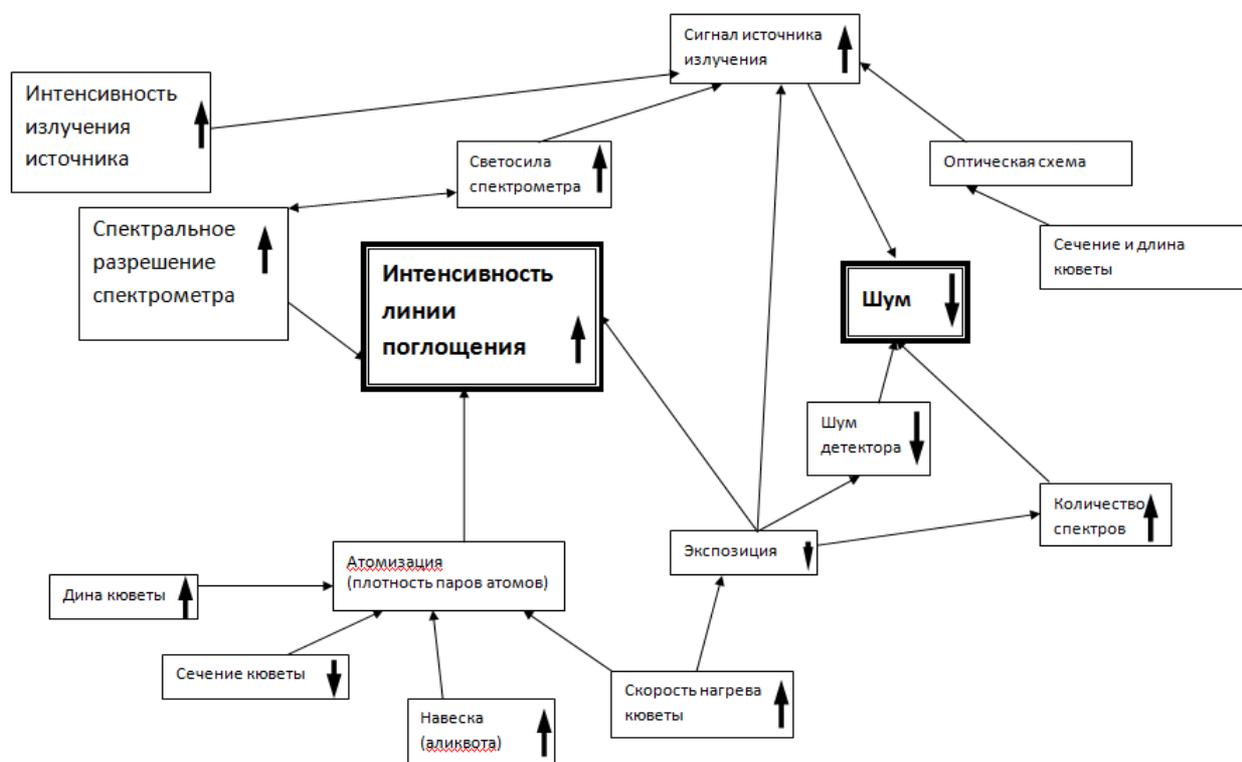


Рис. 7. Диаграмма влияния параметров прибора на пределы обнаружения

Пределы обнаружения определяются ОСШ. Поэтому в дальнейшем для определения изменения ПО мы будем оперировать именно этим параметром, который определяется как:

$$\frac{c}{\text{ш}} = \frac{I_{\max} - \overline{I_n}}{\text{СКО}}$$

где I_{\max} – максимальное значение интенсивности линии в диапазоне 30 фотодиодов, $\overline{I_n}$ – значения интенсивности линии на фотодиодах, расположенных слева и справа от максимума, СКО – среднеквадратичное отклонение значений $\overline{I_n}$.

1) Интенсивность излучения источника напрямую влияет на величину сигнала на детекторе. Увеличение интенсивности излучения в 6 раз при неизменных других параметрах дает увеличение ОСШ в 5.3 раза. Следовательно, необходим источник с максимальной яркостью излучения. На данный момент используется дейтериевая лампа производства Namamatsu X2D2. Она является достаточно стабильной (флуктуации 0.005 %). Возможно использование дейтериевой лампы с большей мощностью H2D2, которая дает яркость в 3 раза выше чем X2D2, но в этом случае стабильность тела свечения будет ниже (флуктуации 0.05 %), что в десять раз выше, чем у X2D2. Для длинноволнового диапазона выше 250 нм целесообразно использовать ксеноновую лампу. При реализации схемы освещения, где будут совмещены ксеноновая и дейтериевая лампа, мы получим результирующий спектр на рисунке 8.

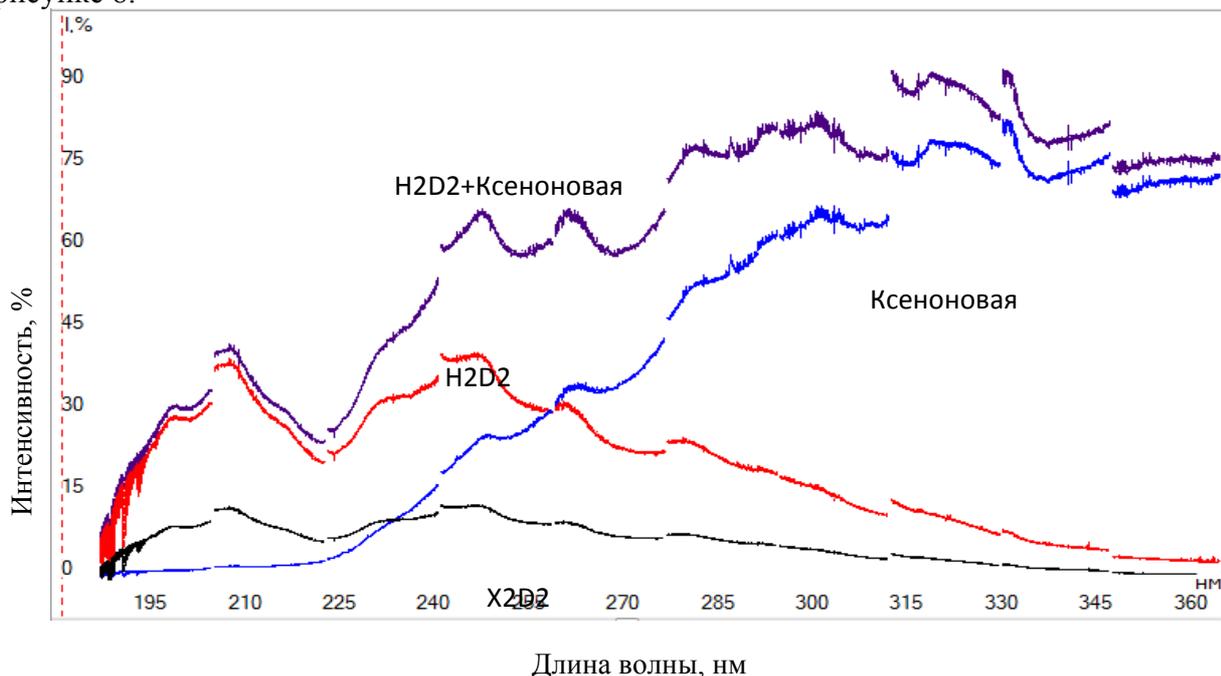


Рис. 8. Интенсивность источников излучения

2) На сигнал влияет разрешение спектрометра. Как было показано в работе Львова [8] зависимость сигнала абсорбции прямо пропорциональна разрешению спектрального прибора. Для спектрометра ДФС-458С с щелью 25 мкм разрешение составляет 16 пм. Для экспериментального определения влияния разрешения на сигнал регистрировались спектры поглощения при ширине входной щели 20 и 40 мкм при этом интенсивность спектра лампы приводилась к одному значению. При увеличении ширины входной щели в 2 раза в 2 раза увеличивается предел разрешения и ОСШ линии поглощения.

3) Экспозиция так же влияет на ОСШ. С одной стороны она задает интенсивность сигнала источника, с другой количество записываемых спектров за единицу времени. Если влияние интенсивности спектра источника мы уже определили, то влияние на сигнал через

количество спектров определяет зависимость поглощения от времени. Если нагрев быстрый, то купол зависимости поглощения от времени будет узким и, следовательно, если экспозиция больше его ширины, то зарегистрированная амплитуда будет меньше реальной, так как будет являться средним значением за время экспозиции. Для демонстрации этого факта был проведен эксперимент, в котором при одинаковой скорости нагрева и интенсивности спектра источника регистрировалась линия поглощения меди при экспозиции от 3 до 300 мс. Как видно из графика на рисунке 9 при экспозиции больше 30 мс интенсивность линии поглощения начинает снижаться. Амплитуда линии поглощения, а значит и ОСШ для экспозиции 30 и 250 мс отличается в 2 раза. Так же экспозиция напрямую влияет на шумы линейки. Таким образом, использование экспозиции меньше 250 мс, используемой в настоящее время, одновременно увеличивает сигнал и уменьшает шумы. Так же если еще понизить экспозицию, то можно использовать накопления для спектра, тем самым еще понизить шумы.

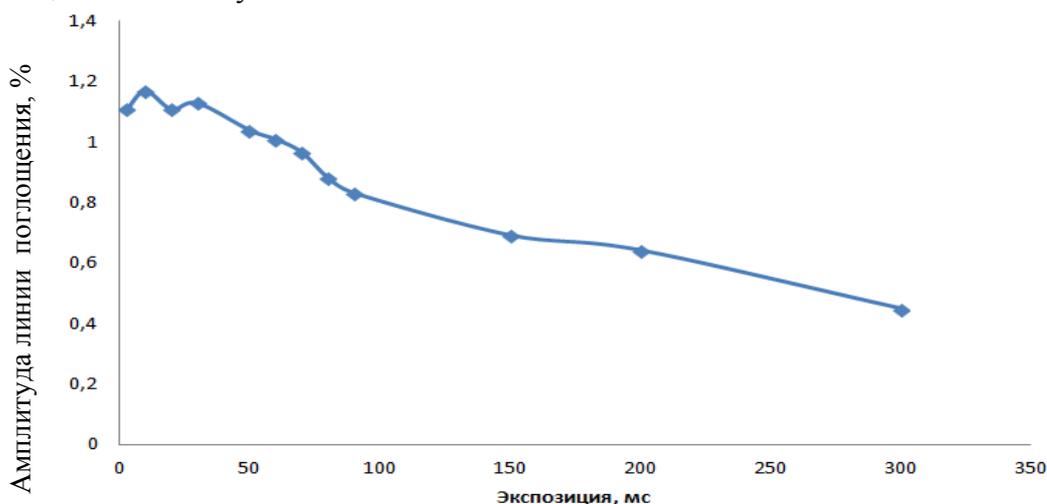


Рис. 9. Интенсивность линии поглощения Cu 324,75 нм при изменении экспозиции

4) Форму зависимости поглощения от времени задает электротермический атомизатор посредством скорости нагрева кюветы. Помимо этого скорость нагрева влияет на интенсивность линии поглощения. Чем быстрее нагрев, тем выше плотность атомов в единицу времени, так как за счет диффузии облако атомов быстро расширяется и плотность его падает. Зависимость сигнала от времени нагрева мы определили экспериментально. Время нагрева было выбрано 100, 500, 1000 и 2000 мс от температуры этапа пиролиза 500 °С до температуры 2500 °С. Из рисунка 10 видно, как меняется амплитуда линии поглощения при увеличении времени нагрева. При этом ширина на полувысоте зависимости поглощения от времени увеличивается. В настоящее время нагрева от 500 до 2500 °С составляет порядка 1 с. Уменьшение времени нагрева до 100 мс позволит увеличить сигнал в 1,8 раза.

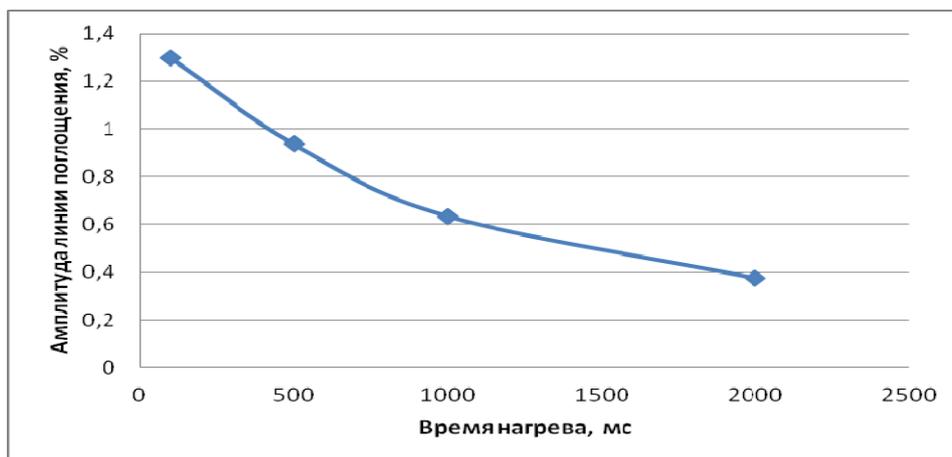


Рис. 10. Зависимость амплитуды линии поглощения от времени нагрева кюветы

5) Плотность паров атомов, а значит и чувствительность зависят от сечения и длины кюветы. Чем длиннее кювета и чем меньше ее внутренний диаметр, тем выше чувствительность. Это показано в статье [9], где использовались трубочки с внутренним диаметром 5.8, 2.5 и 1 мм. Сделан вывод о том, что уменьшение диаметра до 1 мм позволяет повысить чувствительность в 33 раза, но при этом такая трубочка сильно снижает интенсивность источника за счет диафрагмирования пучка света. По данным статьи уменьшение внутреннего диаметра до 2, 1.5 и 1 мм снижает пределы обнаружения в 8.4, 13.6 и 18.7 раз соответственно. Таким образом, уменьшение внутреннего диаметра с 5.8 до 2 мм позволит повысить чувствительность в 8 раз, при неизменной длине кюветы.

Выводы

В работе показаны аналитические возможности созданного атомно-абсорбционного спектрометра с непрерывным источником спектра на примере анализа водных растворов. Прибор позволяет проводить одновременный многоэлементный анализ. Достигнутые пределы обнаружения по большинству элементов ниже ПДК по питьевой воде, что позволит проводить ее анализ. Показано снижение пределов обнаружения с более мощным источником спектра по большинству элементов более чем в 2 раза.

Возможно снижение пределов обнаружения за счет увеличения интенсивности источника излучения, уменьшения времени нагрева, уменьшения времени экспозиции детектора, увеличения разрешающей способности спектрометра и уменьшения внутреннего диаметра графитовой кюветы.

Литература

1. *James M. Hamly* Multielement Atomic Absorption with a Continuum Source // ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL. 58. NO. 8. JULY 1986 p 933A - 943A
2. *B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek and U. Heitmann*, High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
3. *Пунышев А.А.* Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра // Аналитика и Контроль. 2008.т.12, №3-4. С. 64-91.
4. Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Determination Using a Low Resolution CCD Spectrometer and Continuum Light Source: The Concept and Methodology, D.A. Katskov and G.E. Khanye, S. Afr. J. Chem., 2010, 63, 45–57.
5. *Курилко С.С., Путьмаков А.Н., Лабусов В.А., Боровиков В.М., Селюнин Д.О.* Разработка источника атомно-абсорбционного спектра для одновременного многоэлементного анализа // Материалы XIII Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2013, с. 40-50
6. http://www.heraeus-noblelight.com/en/products_1/optikanalytik_1/deuterium_lamps.aspx / сайт фирмы Heraeus, (дата обращения 5.08.2014)
7. <http://www.hamamatsu.com/us/en/product/category/1001/3013/L9518/index.html>(дата обращения 5.08.2014)
8. *Львов Б.В.* Атомно-абсорбционный спектральный анализ. Москва: «Наука», 1966 - 392с.
9. *Mao Dong Huang, Helmut Becker-Ross, Michael Okruss, Sebastian Geisler and Stefan Florek* Graphite tubes with small internal diameters tailored for high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry// J. Anal. At. Spectrom., 2012, 27, 982

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УСТРОЙСТВА ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ ПРОБ ДЛЯ ИСП-АЭС АНАЛИЗА ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ

Н.С. Медведев, А.В. Шаверина, А.Р. Цыганкова, А.И. Сапрыкин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Новосибирск
E-mail: saprykin@niic.nsc.ru

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) в настоящее время является одним из распространенных методов многоэлементного анализа объектов различной природы. Для снижения пределов обнаружения (ПО) при анализе высокочистых веществ метод ИСП-АЭС применяют в сочетании с предварительным концентрированием примесей. Концентрирование примесей при анализе твердых проб высокочистых веществ проводят отгонкой основы пробы в виде летучих соединений, а при анализе растворов обычно используют выпаривание. Как правило, концентрат примесей представляет собой твердое вещество с массой, не превышающей 1 мг, или раствор объемом не более 50 мкл. Для проведения ИСП-АЭС анализа концентраты примесей переводят в раствор и доводят до объема в несколько мл, что обусловлено низкой эффективностью стандартного способа ввода проб в индуктивно-связанную плазму (ИСП) - пневматического распыления растворов. Разбавление концентратов приводит к снижению аналитического сигнала определяемых элементов, повышению пределов обнаружения и возможности загрязнения проб. Электротермическое испарение (ЭТИ) это альтернативный способ ввода малых объемов проб в ИСП. Для ЭТИ-ИСП-АЭС анализа требуется всего несколько микролитров раствора. Следует ожидать, что сочетание предварительного концентрирования с ЭТИ-ИСП-АЭС позволит существенно снизить ПО примесей за счет отсутствия стадии разбавления концентратов и снижения величины контрольного опыта.

Целью настоящей работы была оценка аналитических возможностей метода ЭТИ-ИСП-АЭС применительно к анализу высокочистых веществ с предварительным концентрированием примесей отгонкой основы пробы на примере анализа диоксида германия. При работе использовали ИСП-АЭС спектрометр iCAP 6500 Duo и устройство электротермического испарения проб производства «ВМК-Оптоэлектроника» с генератором «Везувий-3» [1]. Проведена оптимизация температурной программы для электротермического ввода проб в индуктивно связанную плазму. Изучены зависимости поступления аналитов в ИСП, установлены аналиты, количественно поступающие в плазму. Выбраны значения мощности, подаваемой к плазме, и транспортирующего потока, обеспечивающие максимальное отношение аналитического сигнала к сигналу фона. Установлено, что ПО при ЭТИ-ИСП-АЭС анализе диоксида германия с предварительным концентрированием примесей отгонкой основы пробы составляют $n \cdot 10^{-9}$ – $n \cdot 10^{-6}$ % мас. Показано, что использование ЭТИ для введения проб в ИСП обеспечивает снижение пределов обнаружения большинства аналитов в 2-20 раз по сравнению с ИСП-АЭС анализом с пневматическим распылением растворов.

Литература

1. Курилко С.С., Путьмаков А.Н., Лабусов В.А., Боровиков В.М., Селюнин Д.О. Разработка источника атомно-абсорбционного спектра для одновременного многоэлементного

анализа // Материалы XIII Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2013, с. 40-50.
УДК 543.07

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЧ ПЛАЗМОТРОНА ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА РАСТВОРОВ

О. В. Пелипасов^{1,2,3}, А. Н. Путьмаков^{1,2}, К. Н. Чернов⁴

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК – Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

4 – Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН

E-mail: pelipasov@gmail.com

Аннотация

Разработана экспериментальная модель источника возбуждения спектров на основе СВЧ плазмы. Проведены исследования возможности использования источника для АЭС анализа различных растворов.

Различными группами исследователей неоднократно проводились попытки разработки конструкции СВЧ плазмотрона для спектрального анализа, однако они не получили широкого распространения [1-3]. На рынке аналитического оборудования для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов с 2011 года появился коммерчески доступный источник СВЧ плазмы [4].

Для определения содержаний элементов таблицы Менделеева в различных растворах коллективом инженеров компании «ВМК-Оптоэлектроника» разработан экспериментальный СВЧ плазмотрон, работающий на частоте 2450 МГц [5]. Современные технологии и материалы позволили повысить эффективность источника возбуждения. В качестве источника СВЧ энергии использовался магнетрон компании Samsung Electronics мощностью 750 Вт. Регистрация спектров плазмы осуществлялась с помощью универсального спектрометра «Экспресс» [6], оснащенного системой регистрации спектров на базе анализатора МАЭС [7]. Изображение плазмы фокусировалось на входную щель спектрометра с помощью конденсора с $f = 75$ мм. Параметры установки приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные параметры экспериментальной установки СВЧ плазмы

Параметр	значение
Рабочая мощность, Вт	200-1000
Частота, МГц	2450
Плазмообразующий газ	Ar, He, N ₂ , воздух
Расход газа, л/мин (Аргона)	
– плазмообразующий	~ 3
– распылительный	~ 0,5
Тип распылителя	пневматический
Расход пробы, мл/мин	~ 0,1-2
Размер плазмы, мм	~ Ø 3 x 50
Температура, К	~ 4500
Спектрометр	Экспресс [6]
Спектральный диапазон, нм	190-550
Спектральное разрешение	0,016
Тип детектора	МАЭС

Для ввода анализируемой пробы в СВЧ плазму и создания мелкодисперсного аэрозоля используется пневматический распылитель. Раствор в распылитель вводится с помощью

одноразового сменного шприца, поршень которого приводится в движение шаговым двигателем. Нами использован непосредственный впрыск пробы в плазму без распылительной камеры, что дает возможность работы с микроскопическими количествами образцов и малыми расходами транспортирующего газа менее 1 литра в минуту. Расход образца, по предварительным данным, варьируется в значительной степени от 0,1 до 2 мл/мин.

Целью работы является изучение возможности использования СВЧ плазмотрона для АЭС анализа растворов.

В табл. 2 приведены пределы обнаружения экспериментальной установки по следующим химическим элементам: **B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Ni, Sb, Sn, V, Zn**, входящими в многоэлементный раствор МЭС-11. Концентрации элементов в растворе составляли от 0,005 мг/л до 50 мг/л.

Элемент	λ , нм	ПО, мг/л
B	208,88	0,014
Ba	455,40	0,026
Cd	214,44	0,07
Co	238,89	0,63
Cr	425,43	0,38
Cu	219,22	0,4
Mg	279,55	0,01
Ni	305,08	0,17
Sb	231,14	0,2
Sn	235,48	0,58
V	370,35	0,15
Zn	213,85	0,008

Измерения проводились при следующих условиях: мощность – 500 Вт, газ – аргон, размер щели – 30 мкм, время базовой экспозиции – 100 мс, время накопления – 10 сек, скорость подачи пробы – 1 мл/мин.

Неоспоримым преимуществом СВЧ плазмы является простота и надежность конструкции. Горелкой плазмотрона служит кварцевая трубка, которая не нуждается в особом уходе. СВЧ плазма не восприимчива к попаданию в нее крупнодисперсного аэрозоля, что позволило сократить количество пробы на анализ и существенно уменьшить тракт пробоподачи.

Выбор плазмообразующего газа определяется аналитической задачей, так как от него зависит температура плазмы и ее спектр. При использовании сжатого воздуха, коротковолновый диапазон не пригоден для измерений интенсивности аналитических линий из-за огромного количества молекулярных полос в этой области. Использование длинноволнового диапазона позволяет определять щелочные щелочноземельные элементы в пробах. Таким образом, источник СВЧ плазмы может заменить пламенные источники возбуждения, в которых используют горючие газы.

При использовании аргона общий спектр плазмы содержит область 260-340 нм с молекулярными линиями ОН, которые затрудняют анализ по аналитическим линиям элементов в этом диапазоне спектра, а так же область 360-390 нм, попадающую между многокристальными сборками МАЭС (рис.1). Использование длинноволнового диапазона до 900 нм и 360-390 нм позволит значительно увеличить чувствительность прибора по некоторым элементам.

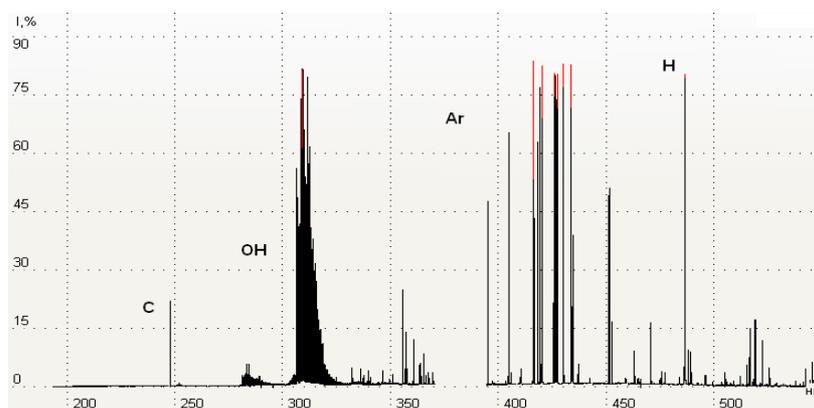


Рис. 1. Спектр аргоновой СВЧ плазмы без введения аэрозоля

Для примера приведем спектральные линии Cr и В в концентрации 0,5 мг/л. (рис. 2).

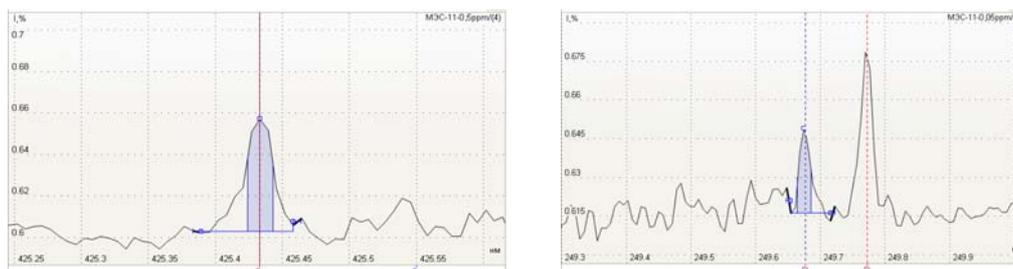


Рис. 2. Спектральные линии Cr (слева) и В (справа) в водном растворе с концентрацией 0,5 мг/л

Для определения концентрации примесных элементов необходимо иметь градуировочный график, охватывающий область определяемых концентраций. На рисунке 3 приведен градуировочный график для линии В 208.9 нм. Линейность графика сохраняется как минимум в четырех порядках концентрации.

Измерение температуры плазмы методом относительных интенсивностей линий аргона показало, что максимальная температура плазмы с водным аэрозолем составляет около 4500 К. Меньшая, по сравнению с ICP, температура плазмы и меньший её объем вносят некоторые ограничения по использованию источника.

В заключение отметим, что с помощью созданной установки СВЧ плазмы возможно проведение хим. анализа растворов.

Оптимальное согласование передаваемой мощности с плазмой, позволяет увеличить температуру плазмы и уменьшить влияние

химического состава на температуру.

Дальнейшая работа по совершенствованию и оптимизации прибора проводится в направлении улучшения эффективности возбуждения пробы и снижения пределов обнаружения.

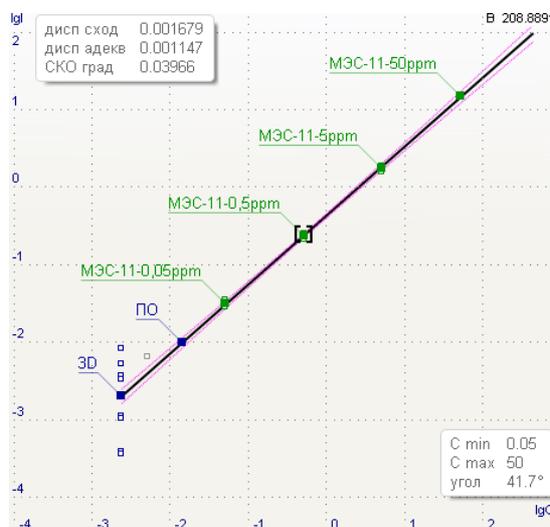


Рис.3. Градуировочный график для линии В 208.88 нм

Литература

1. E.A. Timmermans, J. Jonkers, I.A.J. Thomas, A. Rodero, M.C. Quintero, A. Sola, A. Gamero and J.A.M. van der Mullen, Spectrochim. Acta 53B, 1553 (1998).
2. Авторское свидетельство СССР №1402231. СВЧ-плазмотрон для спектрального анализа растворов // Зеленин А.П., Циренин В.Н., Антропов А.С., Друженков В.В., Кучумов В.А., Коровин Ю.И., опубл. 1990.
3. Патент на изобретение РФ №2082284. СВЧ плазмотрон циклонного типа // Дроков В.Г., Казмиров А.Д., Алхимов А.Б. 1997.
4. <http://www.chem.agilent.com> (Дата обращения 31.07.2014).
5. Пелипасов О.В., Максимов А.Ю., Путьмаков А.Н., Боровиков В.М. Разработка источника СВЧ плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа // Труды XIII Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2013, с 51-58.
6. Путьмаков А.Н., Попков В.А., Печуркин В.И. «Экспресс» – новый спектрометр для АЭСА // Труды X Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2009, С. 74-75.

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

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

В.Г. Гаранин^{1,2}, О.А. Неклюдов^{1,2}, Д.В. Петроченко¹, З.В. Семёнов^{1,3},
С.В. Панкратов^{1,3}, П.В. Ващенко^{1,3}

1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

2 – Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН

3 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

Программный пакет «Атом» (рис. 1), работающий в среде Windows-XP/Vista/7/8 - основной инструмент в лабораториях, использующих спектроаналитические приборы производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника» [1].

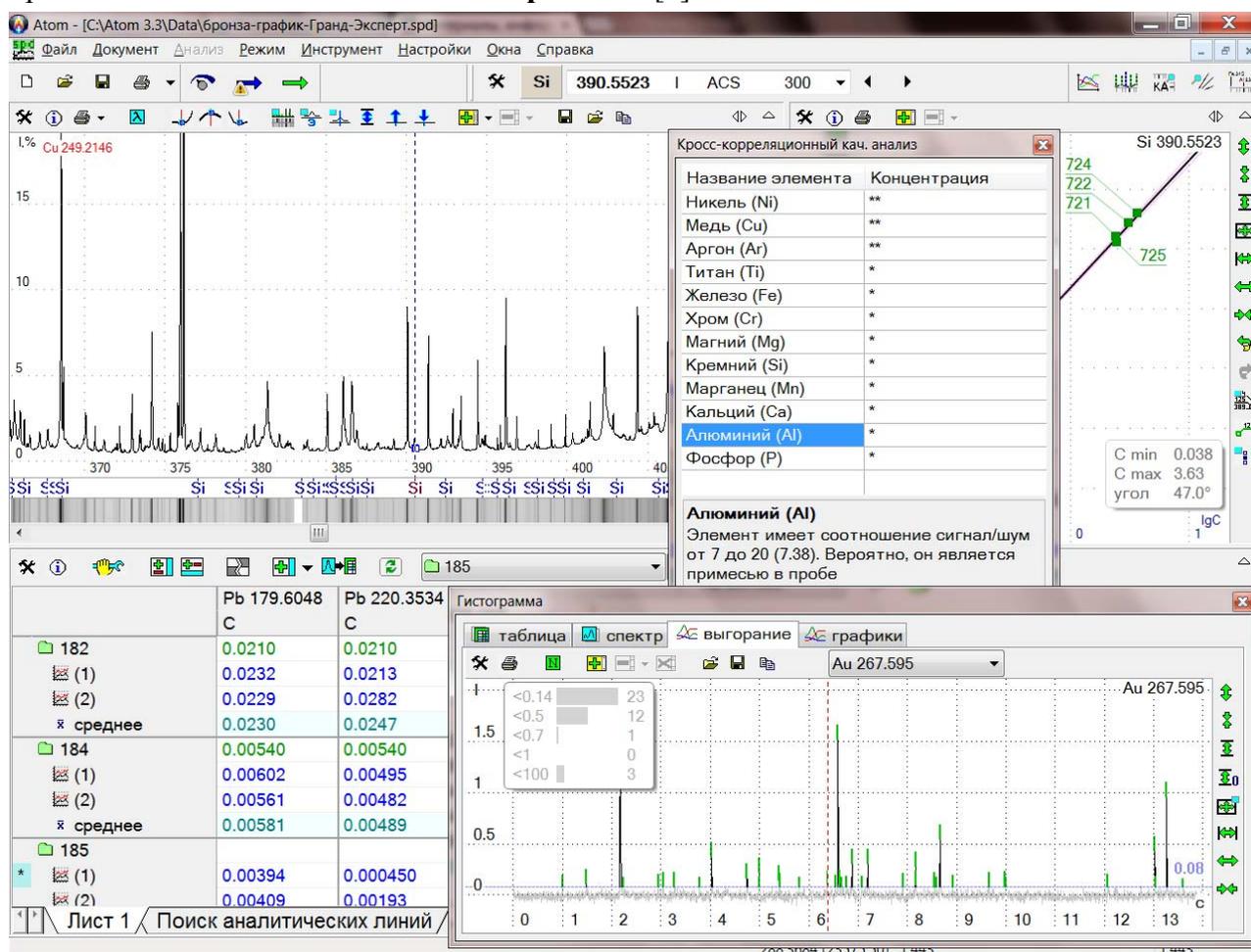


Рис. 1. Программа «Атом»

«Атом» выполняет все необходимые операции для вычисления результатов, позволяет с высокой эффективностью проводить как рутинные, так и нестандартные анализы, предоставляет аналитику широкий набор универсальных и специализированных инструментов.

Основные задачи, решаемые программой «Атом»:

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

Программа постоянно развивается: выполняются пожелания инженеров и аналитиков, расширяется и модернизируется приборный парк, развиваются информационные технологии. «Атом» разрабатывается высококвалифицированными специалистами с применением передовых технологий. Современная модульная архитектура программы позволяет эффективно управлять сложностью проекта в целом, а также вести независимую разработку отдельных компонент.

В докладе отмечаются основные направления развития и наиболее заметные изменения в программе «Атом» за последний год разработки:

- следующая ступень развития алгоритмов автоматической калибровки по длинам волн;
- новая реализация алгоритма вычисления графика выгорания «расширенный»;
- дополнительные возможности работы с графиками выгорания: деление на график линии сравнения – для анализа включений в металлах; и вычитание графиков других элементов с коэффициентом – для учета наложений мешающих линий;
- модуль «Искровой пробоотбор»; расширенная индикация состояния устройства на панели инструментов – «виджет»;
- расширенная навигация по основным объектам анализа – пробы, колонки в таблице анализа, спектральные линии.

Литература

1. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петrochenко Д.В., Семёнов З.В., Шталов И.Г., Панкратов С.В. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 69-74.

АВТОМАТИЧЕСКОЕ ПРОФИЛИРОВАНИЕ МНОГОКАНАЛЬНЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА КАЛИБРОВОЧНЫХ ТОЧЕК

С.В. Панкратов^{1,2}, В.А. Лабусов^{1,2,3}, О.А. Неклюдов²

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: labusov@vmk.ru

В настоящее время в области атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭС) широко используются многоканальные спектрометры, регистрация спектров в которых проводится многоканальными анализаторами эмиссионных спектров (МАЭС), созданными на основе многокристальных сборок линеек фотодиодов [1]. Изображение спектра в таких приборах оцифровывается с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП), передаётся в компьютер и предстаёт в программном обеспечении «Атом» в виде зависимости интенсивности излучения от номера фотодиода $I(n)$. Однако для анализа спектра необходимо представить его в виде зависимости интенсивности от длины волны $I(\lambda)$. Для этого необходимо знать функцию $\lambda(n)$. Эта функция называется функцией профилирования, а процесс её получения – операцией профилирования или просто профилированием.

В программе «Атом» реализован режим «Профилирование» для выполнения профилирования в «ручном» режиме. Для этого необходимо зарегистрировать один или несколько спектров чистых веществ и установить соответствие спектральных линий полученных спектров линиям из базы данных, получая, таким образом, экспериментальные значения функции профилирования (калибровочные точки). Недостатком существующей операции профилирования являются требование наличия у пользователя специальных навыков по визуальной идентификации спектральных линий и достаточно большие временные затраты (от одного часа и более).

В течение 2009-2011 гг. в программе «Атом» был реализован режим автоматического профилирования спектрометров [2]. В основу используемого метода было положено вычисление кросс-корреляционной функции, с помощью которой устанавливается наилучшее соответствие спектральных линий из эталонного спектра и линий из базы данных. Режим автоматического профилирования обладает определенными недостатками, из-за которых получаемое профилирование практически всегда можно улучшить «вручную». Среди таких недостатков следует отметить наличие в результате существенного количества некачественных калибровочных точек. Однако скорость получения результата и простота использования модуля привели к его широкому использованию.

Цель данной работы – устранение основных недостатков модуля автоматического профилирования с помощью введения оценки качества калибровочных точек.

Введенная в алгоритм интегральная оценка качества калибровочных точек, учитывающая форму и интенсивность используемых линий, ошибки от наложения «мешающих» линий и требуемую равномерность калибровочных точек вдоль линеек, позволяет получать профилирование практически не уступающее, а зачастую превосходящее по качеству результат ручного профилирования. Алгоритм реализован в программе «Атом».

Литература

1. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 7. С. 697-707.
2. Шаталов И.Г., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Панкратов С.В. Автоматическое профилирование многоканальных спектрометров с анализаторами МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 74-77.

АЛГОРИТМ ОБРАБОТКИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ СПЕКТРОВ ДЛЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

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

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: info@ymk.ru

Последовательности спектров сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа (спектры выгорания), зарегистрированные с помощью анализатора МАЭС [1], передаются в ПО «Атом» и представляют собой массив из нескольких тысяч спектров, которые измерены со временем экспозиции от 1 мс. Они обрабатываются алгоритмами для нахождения интенсивности анализируемых линий с учётом фонового сигнала с последующим нахождением концентрации анализируемого элемента в пробе.

Если анализируемый элемент в пробе содержится в небольших количествах и присутствует в виде вкраплений, то в ходе измерения в момент возбуждения редких вхождений элемента возникают «вспышки» (сцинтилляции) (рис. 1, 2) — резкое появление спектральной линии (рис. 3) в измеряемом спектре с последующим уменьшением её интенсивности в течение нескольких миллисекунд.

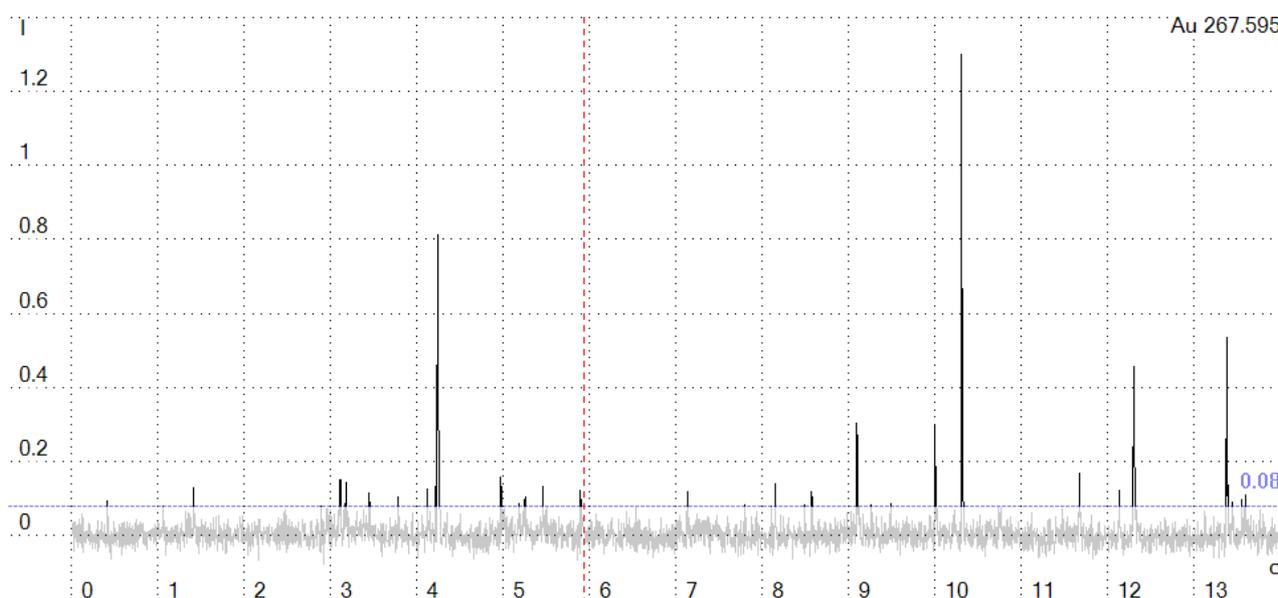


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности линии Au 267.595 от времени (секунды) при обсчёте спектров в режиме выгорания

В настоящее время в ПО «Атом 3.3» для расчёта сцинтилляционных спектров доступны следующие алгоритмы:

- Алгоритм Базовый
- Алгоритм Расширенный (2009 год) [2]
- Алгоритм Стабильный (2013 год) [3]
- Алгоритм Расширенный (2014 год)

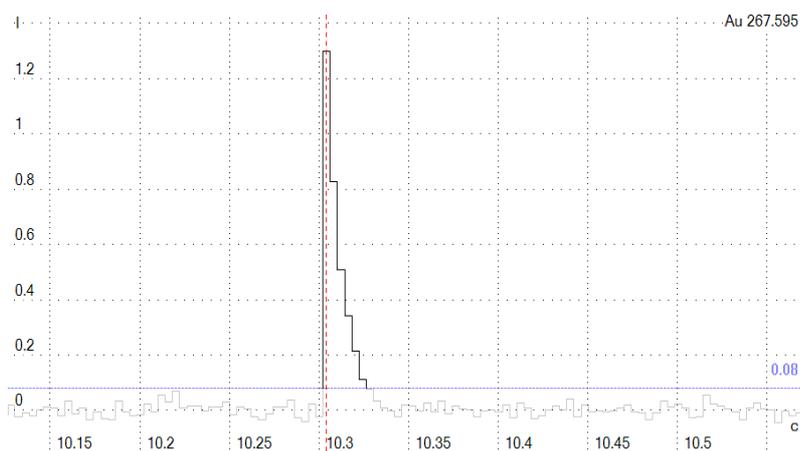


Рис. 3. Одиночная «вспышка» в выгорании.
Зависимость интенсивности линии от времени (секунды)

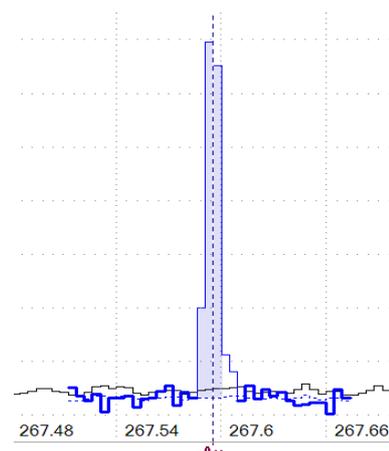


Рис. 2. Спектр линии Au 267.595 в соответствующий момент времени

Алгоритм «Базовый» для нахождения фона использует точки перегиба в спектре анализируемой спектральной линии. Остальные алгоритмы используют предположение о форме фона, так алгоритм «Стабильный 2013» использует простую модель, где уровень фона для каждого момента времени определён лишь одним значением (константный фон) [3]. Алгоритмы «Расширенный 2009» и «Расширенный 2014» предполагают, что фон имеет некую спектральную форму, которая меняется во времени от спектра к спектру множителем.

Алгоритм «Расширенный 2014» является улучшенной версией существующего в ПО «Атом» и хорошо зарекомендовавшего себя алгоритма «Расширенный» [4], в котором исключены или снижены ряд его существенных недостатков.

Цель данной работы — ознакомить специалистов с алгоритмом обработки последовательностей спектров «Расширенный 2014» для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа и с результатами его сравнения с другими алгоритмами обработки, реализованными в ПО «Атом 3.3».

Описание работы алгоритма «Расширенный 2014»

Входными данными для работы алгоритма являются:

1. Спектральные данные сцинтилляционного анализа
2. Спектральные данные — это зависимость интенсивности фотодиодов от длины волны и времени. Такие данные могут быть представлены в виде матрицы выгорания Sk,t , где $k \in [0, K]$, $t \in [0, T]$, K – количество значений (диодов) в спектрах, T – количество измерений, отвечающих разному времени. Настройки алгоритма

В алгоритме «Расширенный 2014» в сравнении с алгоритмом «Расширенный 2009» необходимость ручной настройки сведена к минимуму. Основной и единственной необходимой настройкой является характерный уровень фона для данного спектрометра/линейки — σ_0 .

Работа алгоритма может быть разделена на три этапа:

- Нахождение маски фона;
- Аппроксимация незамаскированного фона;
- Нахождение интенсивности «вспышек» и линий.

Нахождение маски фона

Под **фоном** в данном случае понимается вклад в интенсивность, созданный постоянно горящими линиями, неразрешёнными линиями малой интенсивности, а также шумами и фоновым уровнем сигнала спектрометра и линеек фотодиодов. Такой комплексный подход к определению фона (как суммы многих факторов) позволяет аппроксимировать его и получать адекватные результаты даже в случае высокого уровня фона, благодаря тому, что при аппроксимации учитываются тысячи спектров в разные моменты времени, что приводит к уменьшению статистической ошибки.

Под **маской фона** $M_{k,t}$ понимается матрица размером K на T , которая определяет, какие значения матрицы выгорания $S_{k,t}$ являются значениями фона, а какие содержат интенсивность линий (сигнал). Для соответствующих значений матриц, которые мы будем относить к фону обозначим $M_{k,t} = 0$, для сигнала $M_{k,t} = 1$. Изначально, до начала работы алгоритма, маска фона заполнена нулями — все значения обозначают фон.

Достоверное нахождение маски фона необходимо для корректной его аппроксимации в соответствии с выбранной моделью. Поэтому в алгоритмах «Стабильный 2013» [3] и «Расширенный 2014» нахождению маски фона было уделено большое внимание. Корректное и адекватное нахождение этой маски при минимуме настроек является одним из главных достоинств этих алгоритмов перед алгоритмом «Расширенный 2009», которое позволяет достичь более корректных, точных, и, что важно, адекватных результатов.

В алгоритме поиск маски происходит для каждого спектра (каждого момента времени) независимо. Это обусловлено тем, что между различными спектрами значительно меняется интенсивность фона, причём изменяться она может как плавно, так и «скачками». Тем не менее, между различными спектрами приближённо сохраняется форма фона, т.е. спектральная кривая вклада в интенсивность диодов. Эта форма используется при аппроксимации и в большинстве случаев позволяет улучшить результаты в сравнении с алгоритмом с более упрощённой аппроксимацией «Стабильный 2013».

Рассмотрим выбранный момент времени $t' \in [0, T]$. Спектр в момент времени t' обозначим $S_{k,t=t'}$ (рис. 4,а), для него требуется найти маску фона. Искомую маску фона данного спектра обозначим $M_{k,t=t'}$, где $k \in [0, K]$ – номер диода спектра (пространство длин волн).

Сортировка диодов по интенсивности

Первым действием производится сортировка диодов спектра $S_{k,t=t'}$ по интенсивности (рис. 4,б) от большей к меньшей. Это позволяет определить очередность удаления из маски спектральных пиков — наборов точек, которые содержат не только фон, но и сигнал.

Удаление пиков из маски фона

Далее происходит процесс удаление пиков из маски фона начиная от самых интенсивных диодов. Удаление пика означает пометку в маске фона соответствующего диода k значением 1 ($M_{k,t=t'} = 1$, сигнал) и такое же действие к диодам в обе стороны от него до ближайших «перегибов» по интенсивности. Так первым удаляется из маски пик с вершиной на диоде 1 (рис. 4,в). Диоды 2, 4, 8 и 9 также помечаются в маске фона как сигнал. Следующим пиком будет удалён пик с диодом 3 (рис. 4,г), поскольку диод 2 уже помечен как сигнал (удалён из маски фона) и пропускается. Аналогично удаляются и другие пики (рис. 4,д).

Важно отметить, что пики удаляются из маски фона целиком до точек перегиба, благодаря этому «края» таких линий не внесут вклада в аппроксимацию фона, даже если они имеют слабую интенсивность, соизмеримую с характерным уровнем фона σ_0 . В прошлом алгоритме «Расширенный 2009» такие точки оставались и часто вносили в вычисленную форму фона артефакты.

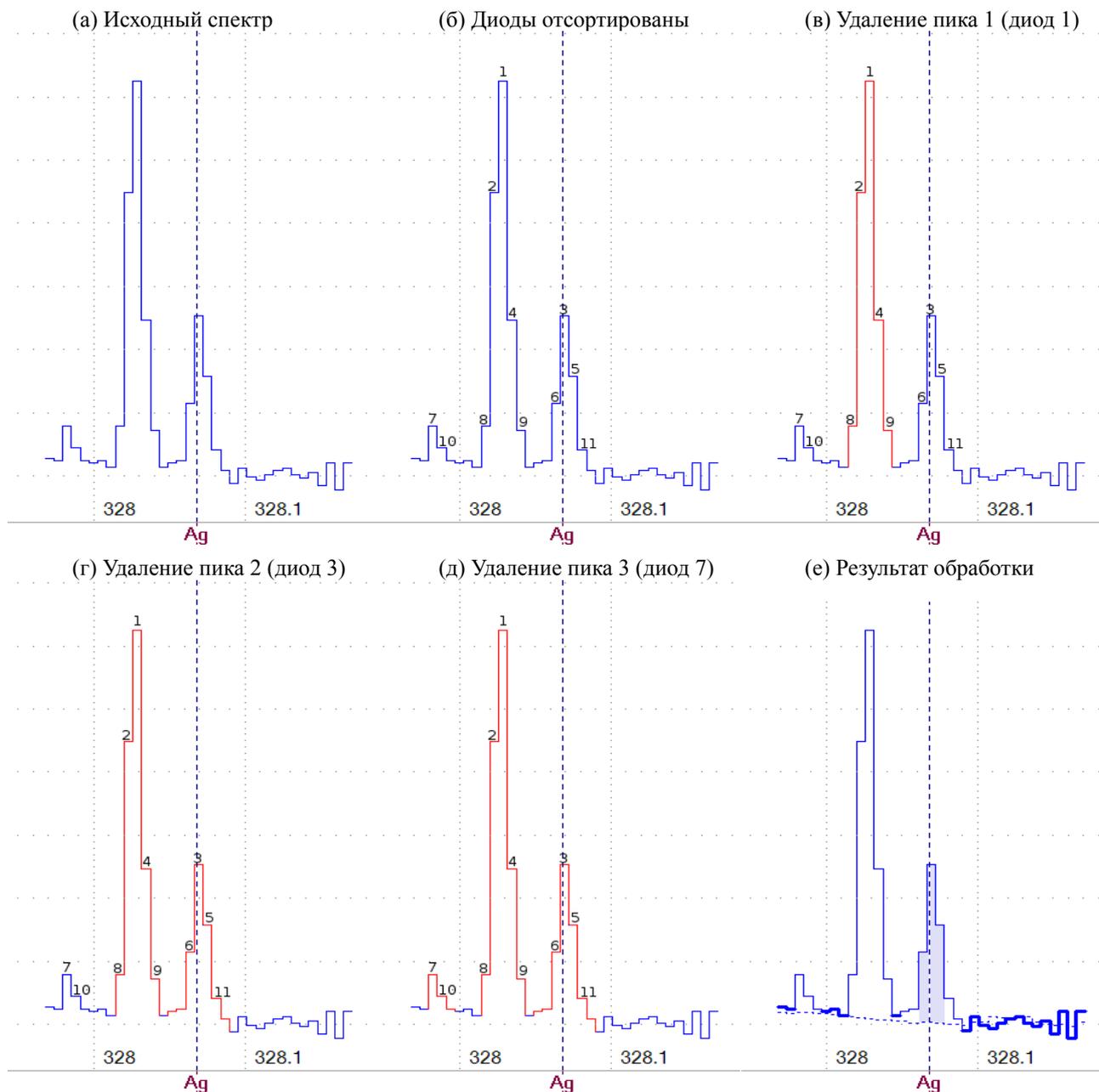


Рис. 4. Формирование маски фона путём удаления пиков до перегибов. Итоговый результат (е) удовлетворяет заданному критерию останковки; диоды, отмеченные жирной линией, признаны фоном

Критерий останковки удаления пиков

После удаления очередного пика из маски фона происходит проверка, что оставшиеся точки спектра, отмеченные в маске как фон, соответствуют уровню фона. Для этой проверки используется основная настройка алгоритма — характерный уровень фона σ_0 . При этом нами были опробованы различные по сложности и надёжности критерии для такой проверки:

1. Превышение значения интенсивности, отложенного от среднего значения оставшихся значений фона. Для спектра $S_{k,t=t'}$ рассчитывается среднее арифметическое (либо медианное) значение $b_{t'}$ по всем диодам k , для которых $M_{k,t=t'} = 1$ (фон). Проверяется наличие диодов, которые имеют значение интенсивности, превышающее $b_{t'} + 3\sigma_0$. Если такие диоды есть, то процесс удаления пиков продолжается, в противном случае прерывается.
2. Превышение «размаха» интенсивности оставшихся значений фона. Для спектра $S_{k,t=t'}$ перебираются все значения, для которых $M_{k,t=t'} = 1$ (фон), и находится разница между минимальным и максимальным значением. Эта разница сравнивается с допустимым

разбросом значений фона $3\sigma_0$. Данный критерий остановки даёт схожие результаты итоговой маски фона, при этом несколько быстрее.

3. Несоответствие СКО оставшихся точек ожидаемому. В этом случае σ_0 выступает как ожидаемое СКО значений фона. Для сравнения расчётного СКО и ожидаемого используется сравнение с коэффициентом из таблицы Фишера-Снедекора. Поскольку сцинтилляционный спектр, как правило, содержит лишь небольшую область вокруг интересующей спектральной линии, то количество точек фона может оказаться довольно мало (менее 10 фотодиодов). В этих случаях такой критерий не всегда даёт ожидаемые результаты, по этой причине данный способ не используется. Также это самый медленный способ, поскольку требует больше вычислений.

В сущности, разница между критериями остановки незначительна, однако стоит отметить, что в разных критериях остановки характерный уровень фона σ_0 соответствует несколько разным физическим величинам.

Реализация алгоритма «Расширенный 2014» в ПО «Атом 3.3» позволяет для точек перегиба выбрать свой уровень фона, что позволяет аппроксимировать и включить в фон даже интенсивные спектральные линии. Благодаря такому подходу можно проводить сцинтилляционный анализ на краю постоянно горящих линий или в других сложных условиях. Такой подход в каком-то виде был и в алгоритме «Расширенный 2009», но принципиально отсутствует в алгоритме «Стабильный 2013».

После остановки процесса удаления пиков из маски фона те значения спектра, которые в маске фона помечены как фон (на рис. 4,е отмечены жирной линией), считаются принадлежащими фону и по ним производится аппроксимация фона.

Аппроксимация фона

В матрице выгорания $S_{k,t}$ все значения, для которых в маске фона $M_{k,t} = 1$ (сигнал), заменяются на линейную интерполяцию ближайших значений, которые отвечают фону ($M_{k,t} = 0$). Получившаяся матрица представляет собой новую матрицу с фоном выгорания $F_{k,t}$, которая и подвергается аппроксимации.

Фоновая компонента матрицы выгорания аппроксимируется в виде

$$B_{k,t} = \alpha V_k V_t^T,$$

Где V_k – вектор спектральных компонент фона (по диодам), V_t – вектор, характеризующий изменение фона во времени.

Можно показать, что основанные на методе наименьших квадратов (МНК) с точностью до постоянного множителя оценки для V_k и V_t будут следующие:

$$V_k = \sum_t F_{k,t}$$

$$V_t = \sum_k F_{k,t}$$

Основанную на МНК оценку множителя α можно представить как:

$$\alpha = \frac{\sum_{k,t} F_{k,t} (V_k V_t^T)}{\sum_{k,t} (V_k V_t^T) (V_k V_t^T)}$$

Для спектра на рис. 4,е итоговый фон $B_{k,t}$ обозначен пунктиром. Аппроксимированный таким образом фон $B_{k,t}$ впоследствии вычитается из матрицы выгорания $S_{k,t}$ для получения итоговой матрицы сигнала $I_{k,t}$.

Во многом в алгоритме «Расширенный 2014» аппроксимация фона аналогична аппроксимации в алгоритме «Расширенный 2009». Существенным отличием является то, что в алгоритме «Расширенный 2014» маска фона определяется полностью до аппроксимации фона, что уменьшает влияние точек сигнала на полученный фон и избавляет от артефактов в форме фона. В реализации «Расширенный 2009» аппроксимация производится поочередно с дополнением маски фона, что приводит к тому, что в первую и последующие аппроксимации

дают вклад выходные сигналы диодов со спектральной линией, которые могут повлиять на результат и исказить форму фона.

Нахождение интенсивности

Нахождение интенсивности линий после того, как фон $\mathbf{V}_{k,t}$ найден и вычтен из матрицы выгорания $\mathbf{S}_{k,t}$ — не является частью обсуждаемых алгоритмов. В будущем нахождение интенсивности может быть изменено, в частности возможно привлечение формы спектральной линии или другого метода нахождения интенсивности.

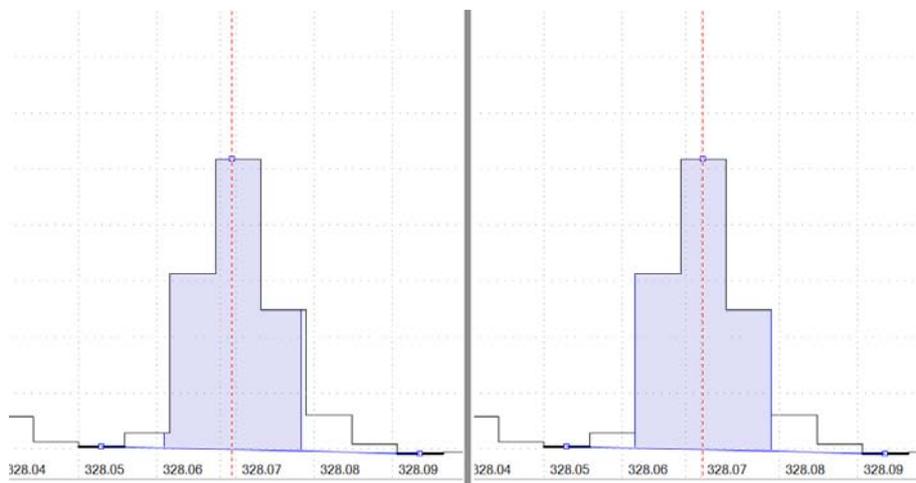


Рис. 5. Область интегрирования в случае дробного и округлённого положения центра пика относительно диодов на примере линии серебра

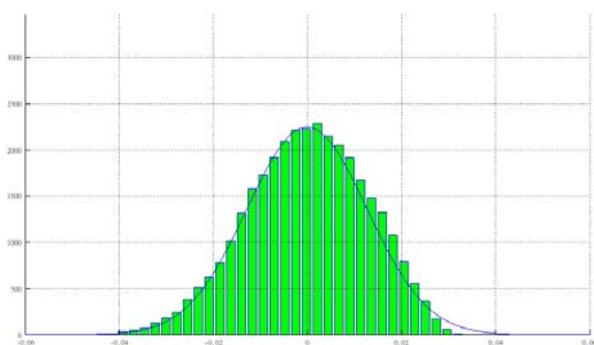
В настоящее время реализовано нахождение интенсивности по трём фотодиодам с дробной позицией центра линии относительно положения фотодиода. Отметим, что в реализации алгоритма «Расширенный 2009» используется округлённая (целая) позиция линии относительно диода, что может вносить небольшую погрешность. Реализации алгоритмов «Расширенный 2014» и «Стабильный 2013» лишены данного недостатка. На рис. 5 приведены области интегрирования в случае округлённого и дробного положения центра пика относительно диодов на примере линии серебра. Видна асимметричность, которая говорит о том, что центр спектральной линии попал не в центр диода, а несколько смещён в коротковолновую область. В ПО «Атом» для расчёта интенсивности линий таблицы анализа, не содержащих сцинтилляционных спектров, также может применяться определение центра пика с дробными положением линии относительно центра диода.

Форма фона

Для сравнения применимости моделей фона алгоритма «Стабильный 2013» (константный фон) и алгоритма «Расширенный 2014» (с наличием формы фона) были взяты последовательности спектров с линиями Au и Ag, полученные на «пустых» пробах (без вхождений определяемых элементов). Спектры были независимо обработаны алгоритмом «Стабильный 2013» с моделью константного фона и алгоритмом «Расширенный 2014» с предположением о наличии у фона некой формы по длине волны, которая меняется во времени только множителем. Алгоритмы использовались при одинаковых настройках нахождения маски фона, чтобы в сравнении участвовал лишь способ аппроксимации фона (модель фона).

Найденная данными алгоритмами матрица сигнала $\mathbf{I}_{k,t}$ уже не имеет вклада фона, потому для тех значений, которые помечены как фон ($\mathbf{M}_{k,t} = 0$) и, по предположению алгоритмов не имеют вклада сигнала, распределение должно соответствовать нормальному с центром в нуле. Были построены гистограммы для таких значений (рис. 6).

(а) Алгоритм «Расширенный 2014»



(б) Алгоритм «Стабильный 20013»

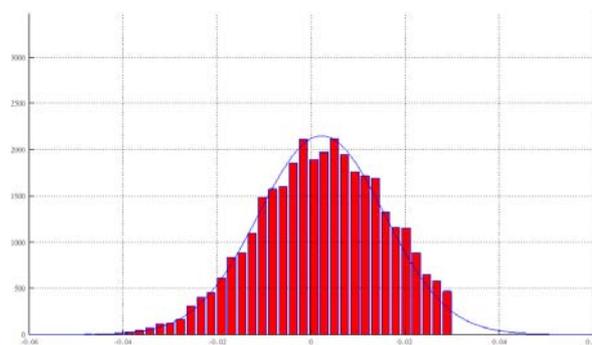
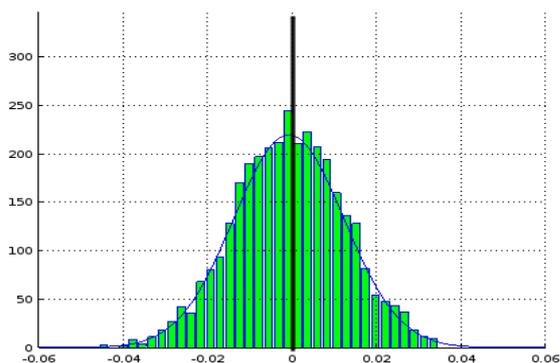


Рис. 6. Гистограмма значений матрицы $I_{k,t}$, для которых $M_{k,t} = 0$ (помечены как фон)
 а — для алгоритма «Расширенный 2014», б — для алгоритма «Стабильный 20013»

Видно, что в случае применения алгоритма «Расширенный 2014» распределение значений матрицы выгорания после вычитания фона (рис. 6,а) действительно имеет вид близкий к нормальному с центром в районе нуля. Это является ожидаемым результатом и говорит о корректности нахождения фона и применимости модели фона для сцинтилляционных спектров.

В случае применения алгоритма «Стабильный 2013», который использует модель константного фона, гистограмма значений (рис. 6,б) имеет две особенности — она смещена относительно нуля и обрезана справа, что говорит о том, что есть жёсткое ограничение для положительных значений матрицы выгорания с вычтенным фоном. Смещение относительно нуля говорит о том, что фон найден неверно, и применение такой модели внесёт систематическую погрешность в интенсивности линий на величину сдвига. Обрезание справа обусловлено тем, что в алгоритме всего одно значение фона на спектр (константа), и алгоритм в принципе не может брать в фон значения из матрицы выгорания, которые превышают заданный порог уровня фона, единый для всех значений каждого спектра.

(а) Алгоритм «Расширенный 2014»



(б) Алгоритм «Стабильный 20013»

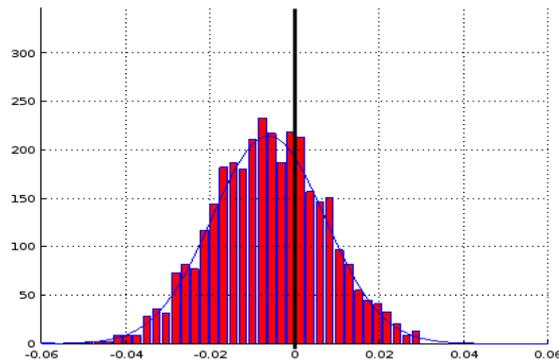


Рис. 7. Гистограмма значений матрицы $I_{k,t}$, для которых $M_{k,t} = 0$ (т. е. помечены как фон),
 для одного фиксированного диода k (одной длины волны):
 а — для алгоритма «Расширенный 2014», б — для алгоритма «Стабильный 20013»

Данные эксперименты производились также и для фиксированного диода (и соответственно длины волны), и замечено, что гистограмма для константного фона алгоритма «Стабильный 2013» (рис. 7,б) имеет распределение с заметным смещением относительно нуля в разных направлениях, которое зависит от выбора диода, а гистограмма для фона алгоритма «Расширенный 2014» имеет смещение близкое к нулевому (рис. 7,а), что и является ожидаемым в случае правильного выбора модели фона.

Таким образом, показано, что модель константного фона во многих случаях является неадекватной экспериментальным данным и вносит систематическую ошибку в интенсивности линий, а модель фона с формой, которая зарекомендовала себя ещё в алгоритме «Расширенный 2009» и реализована схожим образом в алгоритме «Расширенный 2014», имеет статистическое подтверждение применимости.

Экспериментальное сравнение алгоритмов

Для сравнения использовалось более **270** параллельных из различных экспериментальных файлов, содержащие сцинтилляционные спектры. Каждое выгорание содержало **3500** спектров (измерений по времени) с экспозицией от 1 мс. После обработки этих данных приведёнными алгоритмами был составлен обзор сильных и слабых сторон каждого из алгоритмов.

Сравнение с алгоритмом «Базовый»

Алгоритм «Базовый» является алгоритмом обчёта интенсивности линий с определением фона по точкам перегиба и для сцинтилляционного анализа не является предпочтительным. Достоинством данного алгоритма является его применимость практически во всех условиях, в частности, он применяется и для обчёта интегральных спектральных линий в ПО «Атом». Алгоритм не предназначен специально для работы со сцинтилляционными спектрами, и не использует маску, а определяет фон напрямую по перегибам в спектре анализируемой линии. Он даёт менее достоверные результаты в сравнении с другими специализированными алгоритмами. Поэтому алгоритм «Базовый» приводится в сравнении исключительно для общности изложения, а не как алгоритм для обчёта последовательностей спектров во времени.

Сравнение с алгоритмом «Стабильный 2013»

Существенным недостатком алгоритма «Стабильный 2013» является упрощённая модель аппроксимации фона константой. Из-за такого упрощения достигается некоторая универсальность (независимость от изменения формы фона), однако в большинстве случаев ухудшаются статистические результаты обчёта последовательности спектров. Причина такого ухудшения в алгоритме «Стабильный 2013» связана с принципиальной невозможностью учесть форму фона и использовать то, что последовательность спектров содержит огромное их количество (например, несколько тысяч), что позволило бы статистически снизить погрешность определения фона.

Принципиальная невозможность алгоритма работать на краю большой постоянно горячей линии или в условиях, когда фон (в приведённой ранее терминологии) имеет характерную явную форму, продемонстрирована на рис. 8. Видно, что алгоритм «Стабильный 2013» (рис. 8,б) для такого режима анализа не применим, поскольку даёт слишком грубое определение фона под пиком, в отличие от других алгоритмов, где есть возможность учесть форму такого фона и корректно вычесть этот фон. На рис. 8,а для алгоритма «Расширенный 2009» видно некорректное определение фона под линией 267,53 нм (слева от анализируемой). Алгоритм «Расширенный 2014» аппроксимировал фон адекватно (рис. 8,в), при этом использовался режим с отдельным уровнем фона для точек перегиба, такой фон может применяться для нахождения интенсивности любого из представленных на рис. 8,в пиков.

В алгоритмах «Расширенный 2014» и «Расширенный 2009» модель аппроксимации с учётом формы даёт заметное преимущество результатов по величинам СКО градуировочных графиков, сходимости и адекватности. В частности, СКО снижается до 1,5 раз в сравнении с алгоритмом с константным фоном «Стабильный 2013». Для случая, рассмотренного на рис. 8, применение алгоритма «Расширенный 2014» позволяет уменьшить амплитуду шумовой дорожки относительно алгоритма «Расширенный 2009» в 1,2 раза, относительно алгоритма «Стабильный 2013» в 1,8 раза.

Несоответствием модели константного фона экспериментальным результатам, а также то, что при расчёте фона не используются данные тысяч других спектров, приводит к тому,

что в пустых пробах уровень шумового сигнала выше, чем у алгоритмов «Расширенный 2014» и даже «Расширенный 2009». Кроме этого возможны смещения интенсивности в отрицательные значения, в том числе в пустых пробах, в случае, если значительный вклад в константный фон сформирован выходным сигналом диодов, находящихся в удалении от анализируемой линии и имеющих более высокий уровень фона.

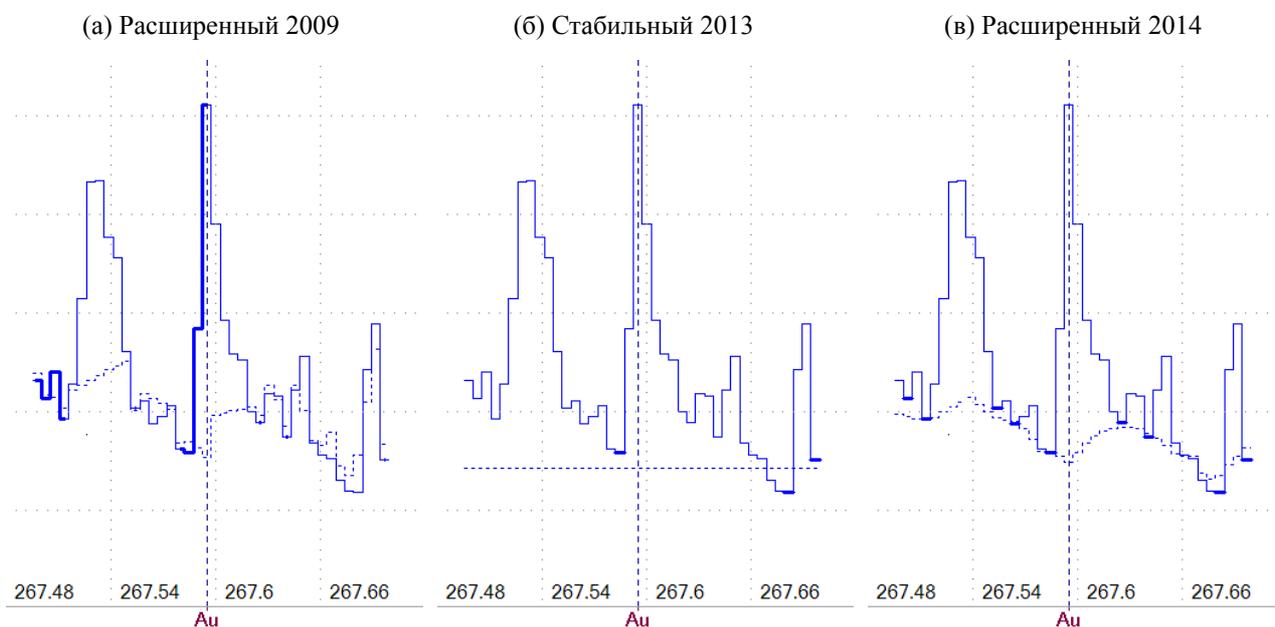


Рис. 8. Результат нахождения матрицы фона $\mathbf{V}_{k,t-t'}$ (пунктир) разными алгоритмами на примере линии Au 265,595

Постольку алгоритмы «Расширенный 2014» и «Расширенный 2009» используют аппроксимацию фона с применением формы фона, которая по модели не меняется во времени, либо меняется незначительно, то для тех редких случаев, где это не выполняется — результат может быть не лучше или уступать результату алгоритма «Стабильный 2013». Однако подавляющее большинство из анализированных спектров не имеет такой проблемы, и для них применимы все три алгоритма.

Сравнение с алгоритмом «Расширенный 2009»

Наибольшей проблемой алгоритма «Расширенный 2009» является некорректное нахождение во многих случаях маски фона. Используется удаление из маски фона целых областей спектра вокруг интенсивных спектральных линий. Такое грубое определение маски приводит к тому, что форма фона определяется по меньшей выборке и, как результат, бывает неадекватна реальности, даже при установке правильных настроек для формирования маски. Также из-за того, что пики удаляются из маски не целиком, а лишь удалением превышающих порог значений, часть значений пика, которые содержат в себе сигнал (края линий) остаются в матрице фона отмеченные как фон и вносят артефакты в аппроксимацию фона.

На рис. 9 представлен пример некорректного нахождения фона (пунктирная линия) алгоритмом «Расширенный 2009», из-за проблемы с нахождением маски и вкладом точек сигнала в аппроксимируемый фон.

Другой проблемой данного алгоритма является переполненность необходимыми для регулировки настройками. Настройки исторически добавлялись по очереди и в некотором смысле дублируют друг друга, и часто используются специалистом не согласовано, хотя и являются связанными характеристиками. Неправильное задание этих настроек лишь усугубляет некорректное определение маски фона и, как результат, некорректный аппроксимированный фон. Именно поэтому в алгоритмах «Стабильный 2013» и «Расширенный 2014» используется лишь один обязательный параметр (физическая

характеристика) — характерный уровень фона σ_0 .

Кроме этого алгоритм «Расширенный 2009» самый медленный из всех сравниваемых, хотя уступает конкурентам не столь много (рис. 10). Разница в скорости, вероятно, обусловлена тем, что маскирование производится поочерёдно по нескольким параметрам.

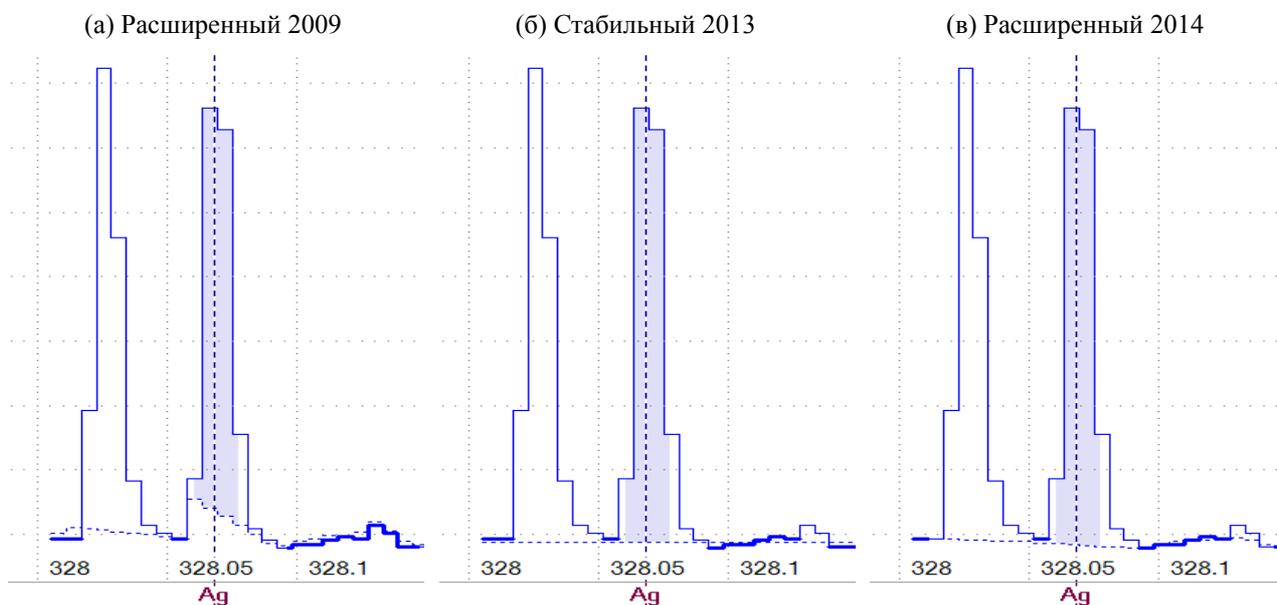


Рис. 9. Результат нахождения модели фона (пунктир) разными алгоритмами на примере линии Ag 328,068

Сравнение производительности алгоритмов

Для оценки производительности алгоритмов использовалась выборка из 260 последовательностей спектров Ag и Au. Каждая последовательность содержала 3500 спектров по 35 диодов в спектре.

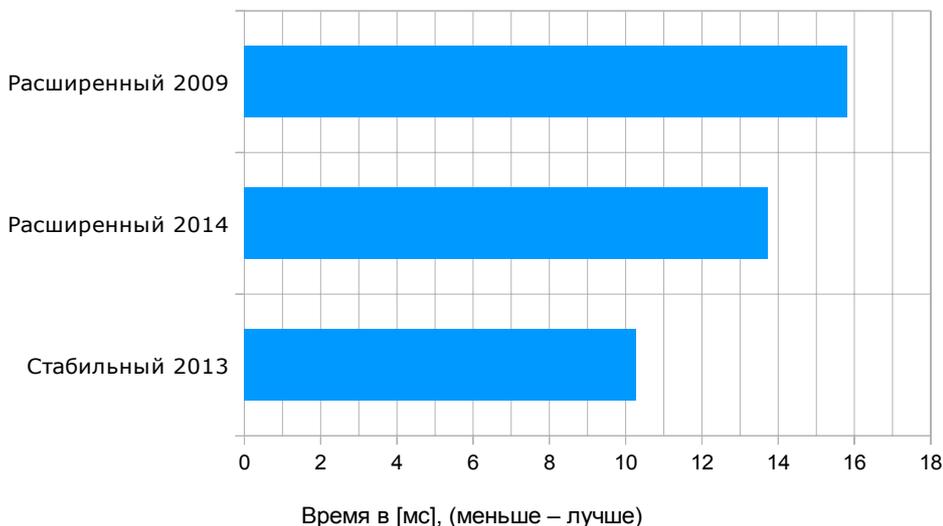


Рис. 10. Усреднённое время обработки одной последовательности спектров [мс]

После подсчёта всех последовательностей время, потраченное на расчёт, делилось на количество последовательностей для получения оценки среднего времени подсчёта одной последовательности. Абсолютное значение времени подсчёта не является важным, поскольку зависит от характеристик компьютерного оборудования, на котором расчёт выполнялся. Относительное значение времени, потраченного на расчёт спектра, может использоваться для

сравнения производительности реализаций алгоритмов, поскольку обсчёт осуществлялся при одинаковых условиях.

Результаты представлены на рис. 10. Видно, что самой быстрой оказалась реализация алгоритма «Стабильный 2013», что было ожидаемо, поскольку алгоритм использует более простую модель фона – константный фон. Разница во времени обработки спектра между алгоритмами «Стабильный 2013» и «Расширенный 2014» обусловлена затратами на аппроксимацию фона с применением его формы.

Реализация алгоритма «Расширенный 2009» оказалась незначительно медленнее остальных, что обусловлено тем, что формирование маски производится исторически по многим параметрам. Данный алгоритм формирует маску итерационно с аппроксимацией фона на каждой итерации, и в случае, если использовать дополнительные итерации, то обсчёт будет пропорционально медленнее, но поскольку дополнительные итерации на практике не дают значимого улучшения результатов, то было взято время обсчёта без них.

Сводная таблица сравнения алгоритмов

Для более наглядного сравнения алгоритмов были составлены характеристики, по которым можно было бы произвести сравнение:

- Корректность маски фона — проверка получаемой маски фона на соответствие ожиданию при ручной проверке.
- Количество отброшенных точек фона — для одних и тех же спектров сравнивалось количество точек неиспользованных в аппроксимации фона, несмотря на то, что они являются точками фона.
- СКО градуировочного графика, сходимости и адекватности — рассчитывались для градуировочных графиков на одних и тех же данных.
- Возможность работы на краю линии — определяется способностью алгоритма измерять линии, которые находятся на краю постоянно горячей и интенсивной линии или наборе линий, из-за чего края анализируемой линии имеют значительно разные интенсивности.
- Учёт формы фона — возможность алгоритма работать в случае, если фон далёк от линейного и имеет сильно выраженную форму из-за расположенных в спектре не разделяемых слабых линий.
- Изменение формы фона — возможность алгоритма работать при изменении формы фона во времени.
- Достоверность обсчёта — отсутствие явных признаков некорректного расчёта для некоторых параллельных, например, наличие характерных отрицательных значений в найденных интенсивностях спектральной линии.
- Пустые пробы — отсутствие ложного нахождения включений элементов для «пустых» проб на одинаковых данных при одинаковых порогах интенсивности.
- Скорость — скорость выполнения расчёта.

Для оценки каждого критерия производился перебор настроек алгоритмов, чтобы брать в сравнение только результат при оптимальных настройках. Это повышает объективность сравнения, поскольку алгоритмы в этом случае демонстрируют свои лучшие результаты.

Статистические различия алгоритмов заметны в первую очередь на сцинтилляционных спектрах, малых концентрациях и интенсивностях линий, соответственно. В случае анализа проб с большой концентрацией анализируемого вещества и с интенсивными линиями в измеряемых спектрах, разница между алгоритмами будет незначительна (при оптимальных настройках для каждого из алгоритмов).

Сравнительные результаты с достоинствами и недостатками алгоритмов приведены в таблице 1. Они являются усреднёнными, довольно условными и приводятся в качестве ориентира для специалиста при выборе подходящего алгоритма обработки.

Таблица 1. Сравнение алгоритмов обработки последовательностей спектров

Характеристика	Базовый	Стабильный (2013)	Расширенный (2009)	Расширенный (2014)
Корректность маски фона	не используется	высокая	низкая	высокая
Отброшенные точки фона	не используется	мало	много	мало
Сходимость и адекватность	низкая	средняя	высокая	высокая
СКО град. графика	высокое	среднее	хорошее	хорошее
Работа на краю линии	возможна	не возможна	возможна	возможна
Учёт формы фона	нет	нет	да	да
Изменение формы фона	не чувствителен	не чувствителен	чувствителен	чувствителен
Достоверность обчёта	низкая	хорошая	средняя	хорошая
Пустые пробы	–	±	+	+
Скорость	очень высокая	высокая	низкая	средняя

Выводы

Предложен и реализован новый алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа «Расширенный 2014».

В сравнении с алгоритмом «Расширенный 2009» предлагаемый алгоритм имеет меньше настроек, корректное определение маски фона, сохраняет больше точек фона, используемых для определения его формы. Благодаря этому улучшена достоверность обработки последовательностей спектров.

В сравнении с алгоритмом «Стабильный 2013» отмечено улучшение статистических результатов (СКО градуировочного графика, адекватность, сходимость и СКО параллельных проб) особенно, если фон имеет выраженную форму из-за расположенных в спектре не разделяемых слабых линий, либо анализируемая линия находится на краю постоянно горячей и интенсивной линии или наборе линий, из-за чего края анализируемой линии имеют значительно разные интенсивности. Отмечено, что в случаях, когда форма фона значительно меняется во времени в ходе измерений, может оказаться предпочтительным использовать алгоритм «Стабильный 2013», поскольку он использует более простую модель константного фона.

Кроме этого показано, что сцинтилляционные спектры действительно имеют сохраняющуюся с точностью до множителя форму, а применение константного фона без формы для обработки спектров выгорания может приводить к систематической погрешности в интенсивности линий.

Литература

1. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелтакова И.Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, №7. с. 697-707.
2. Шаталов И.Г., Косых В.П., Лабусов В.А., Неклюдов О.А. Алгоритм обработки последовательности атомно-эмиссионных спектров во времени для снижения пределов обнаружения элементов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77.
3. Ващенко П.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Семёнов З.В. Алгоритм обработки последовательностей атомно-эмиссионных спектров в по «Атом» // Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», 2013, с. 133-138.
4. Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 24-33.

АЛГОРИТМ ОБРАБОТКИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОВ С НЕПРЕРЫВНЫМ ИСТОЧНИКОМ ИЗЛУЧЕНИЯ

П. В. Ващенко^{1,2}, С. С. Болдова^{1,2,3}, В. А. Лабузов^{1,2,3}

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: vaschenko@ymk.ru

Последовательности атомно-абсорбционных спектров (ААС) [1], зарегистрированные во времени с помощью анализаторов МАЭС [2], как и в случае сцинтилляционных атомно-эмиссионных спектров [3], могут быть использованы для определения концентраций элементов. Возможно снижение пределов обнаружения элементов таблицы Менделеева за счет обработки последовательности спектров пропускания анализируемого вещества.

Цель данной работы – разработка алгоритма обработки зарегистрированных последовательностей атомно-абсорбционных спектров с целью увеличения отношения сигнал/шум линий абсорбции и, соответственно, уменьшения пределов обнаружения элементов. для ПО «Атом»

Согласно закону Бугера-Ламберта отношение интенсивностей потоков света (или спектр пропускания $T_{\lambda,t}$) до вхождения в поглощающую среду S_{λ}^0 и прошедшую через него $S_{\lambda,t}$ может быть записано, как:

$$\frac{S_{\lambda,t}}{S_{\lambda}^0} = 10^{-D_{\lambda,t}}, \quad (1)$$

где $D_{\lambda,t}$ – оптическая плотность, пропорциональная концентрации элемента. Для расчета $D_{\lambda,t}$ разработан алгоритм обработки последовательностей абсорбционных спектров $S_{\lambda,t}$, который состоит из следующих этапов:

1. поиск теоретических пределов обнаружения элементов, связанных с шумами системы регистрации спектров,
2. поиск спектрального фона $B_{\lambda,t}$, связанного с неселективным поглощением, рассеянием света на исследуемой среде и т.д.,
3. увеличение отношения сигнал/шум (ОСШ) с помощью фильтрации сигнала по времени.

Описание работы алгоритма

Поиск теоретических пределов обнаружения линии абсорбции

Последовательность спектров представляет собой матрицу размера $\Lambda \times T$, где $\lambda \in [1, \Lambda]$, $t \in [1, T]$, Λ – размер спектра в фотодиодах, T – количество зарегистрированных спектров во времени, которую можно представить в виде изображения. Первые несколько сотен спектров последовательности $S_{\lambda,t}$ являются спектрами лампы до момента нагрева кюветы, испарения анализируемой пробы и соответственно до начала абсорбции, что дает возможность получить мат. ожидание спектра лампы в зависимости от номера фотодиода $\mu_{\lambda}(S_{\lambda,t})$ и в зависимости от номера зарегистрированного спектра $\mu_t(S_{\lambda,t})$, найти среднеквадратические отклонения (СКО) спектра лампы $\sigma_{\lambda}(S_{\lambda,t})$ (или σ_{λ}^0) и $\sigma_t(S_{\lambda,t})$:

$$\mu_{\lambda}(S_{\lambda,t}) = \frac{\sum_{t=1}^{t_0} S_{\lambda,t}}{t_0} \quad (2), \quad \mu_t(S_{\lambda,t}) = \frac{\sum_{\lambda=1}^{\Lambda} S_{\lambda,t}}{\Lambda} \quad (3)$$

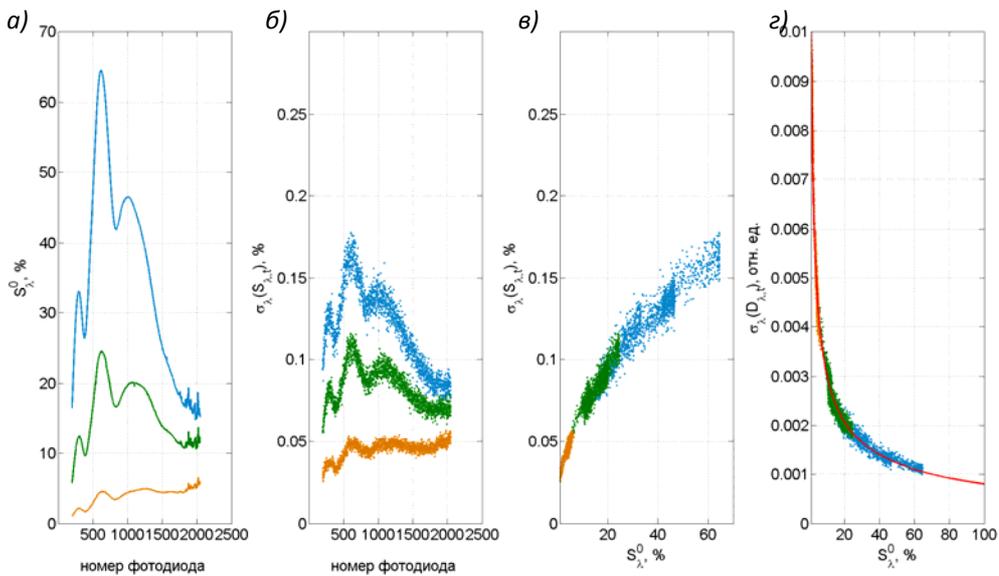


Рис. 1. Зависимость СКО фотодиодов от интенсивности зарегистрированных спектров: а – зависимость $\mu_{\lambda}(S_{\lambda,t})$ от номера фотодиода, б – $\sigma_{\lambda}(S_{\lambda,t})$ от номера фотодиода, в – $\sigma_{\lambda}(S_{\lambda,t})$ от $\mu_{\lambda}(S_{\lambda,t})$, $\sigma_{\lambda}(D_{\lambda,t})$ от интенсивности фотодиодов $\mu_{\lambda}(D_{\lambda,t})$

$$\sigma_{\lambda}(S_{\lambda,t}) = \sqrt{\frac{\sum_{t=1}^{t_0} (S_{\lambda,t} - \mu_{\lambda}(S_{\lambda,t}))^2}{t_0}} \quad (4),$$

$$\sigma_t(S_{\lambda,t}) = \sqrt{\frac{\sum_{\lambda=1}^{\Lambda} (S_{\lambda,t} - \mu_t(S_{\lambda,t}))^2}{\Lambda}} \quad (5)$$

На рис. 1,а-в изображены при трех разных значениях интенсивности спектра лампы зависимости $\mu_{\lambda}(S_{\lambda,t})$ и $\sigma_{\lambda}(S_{\lambda,t})$ от номера фотодиода и $\sigma_{\lambda}(S_{\lambda,t})$ от $\mu_{\lambda}(S_{\lambda,t})$ соответственно. Видно (на рис. 1,в), что при увеличении интенсивности спектра происходит увеличение СКО в основном за счет дробового шума фотодиодов [4]. На рис. 1,г показана зависимость СКО оптической плотности $\sigma_{\lambda}(D_{\lambda,t})$ от интенсивности на фотодиодах $\mu_{\lambda}(D_{\lambda,t})$, которая определяет теоретические пределы обнаружения элементов, найденная по формуле:

$$\sigma_{\lambda}(D_{\lambda,t}) = \sigma_{\lambda} \left(\frac{\log_{10} \square 1}{\frac{1}{S_{\lambda}^0} \cdot \frac{S_{\lambda,t}}{B_{\lambda,t}}} \right) \quad (6)$$

Таким образом для увеличения пределов обнаружения необходимо регистрировать исследуемую часть спектра при интенсивностях близких к "зашкалу" или 100% и с минимальными потерями из-за рассеяния, неселективного поглощения и т.д.

Поиск спектрального фона $B_{\lambda,t}$

Из-за изменения свойств пропускания среды и появления линий абсорбции во время регистрации последовательности спектров $S_{\lambda,t}$ необходимо создание алгоритма поиска фона $B_{\lambda,t}$, который приводит к снижению отношения сигнал-шум для спектральных линий абсорбции. Данный алгоритм состоит из следующих этапов:

1. поиск в зарегистрированных спектрах $B_{\lambda,t}$ линий абсорбции,
2. маскирование линий абсорбции,
3. поиск спектрального фона с учетом найденных линий абсорбции.

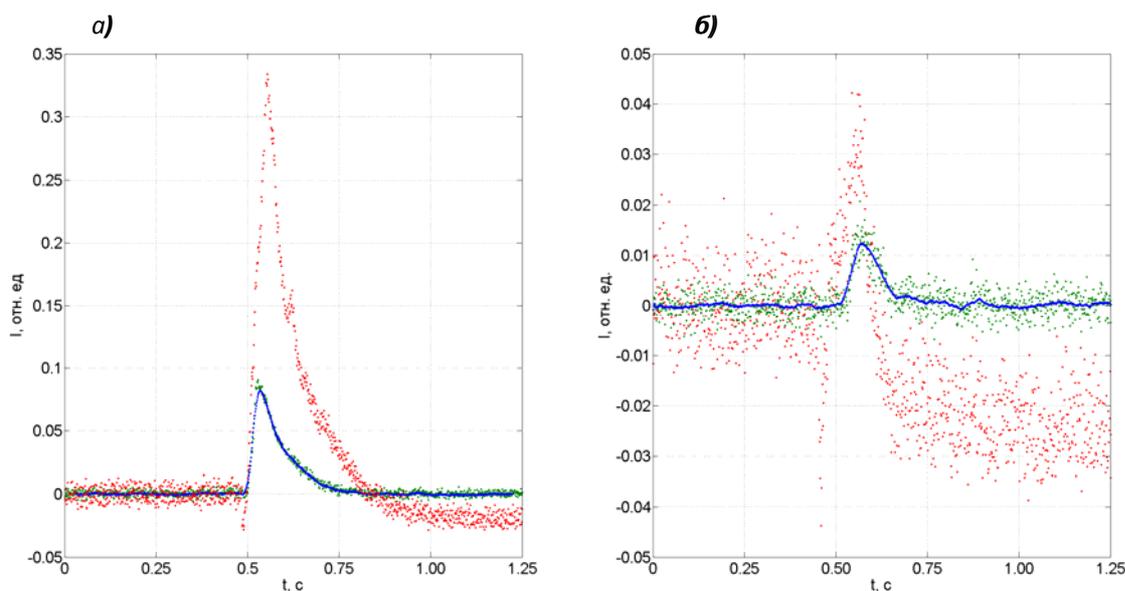


Рис. 3. Зависимость оптической плотности спектральных линий: а – линия Pb 283.3053, б – линия Sr 283.8491. Красным точкам соответствуют значения, найденные без учета спектрального фона, зеленым точкам – с учетом спектрального фона, синим точкам – с учетом спектрального фона и уменьшением спектрального шума

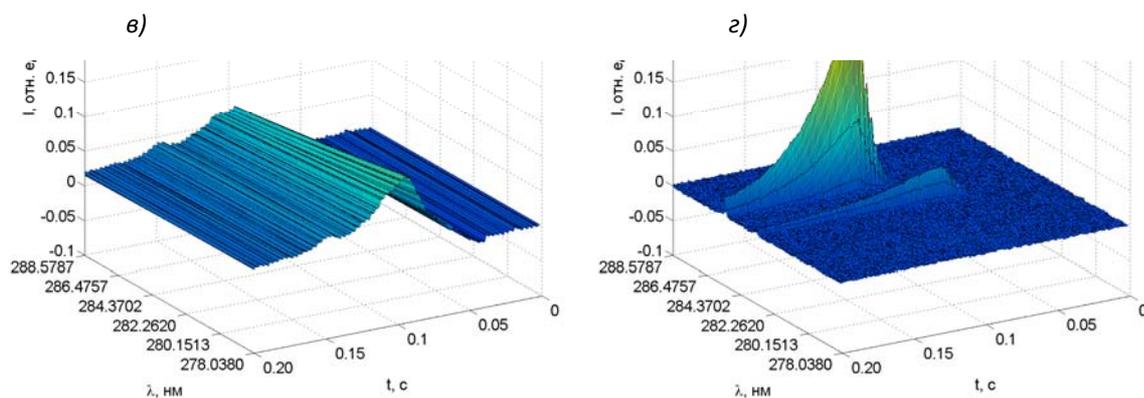


Рис. 2. Пример обработки участка зарегистрированной последовательности спектров $S_{\lambda,t}$: а - оптическая плотность $D_{\lambda,t}$, рассчитанная по формуле (1), б – $D_{\lambda,t}$ с маскированными спектральными линиями, в – найденный спектральный фон $B_{\lambda,t}$, г – оптическая плотность $D_{\lambda,t}$ с учетом найденного спектрального фона

На рис. 2,а изображен участок оптической плотности $D_{\lambda,t}$ с модуляцией интенсивности лампы во времени, неравномерным спектральным фоном и несколькими линиями абсорбции, которые маскируются в случае, если их амплитуда больше, чем $3 \cdot \sigma_{\lambda}^0$ (рис. 2,б). Поиск спектрального фона для каждого момента времени t происходит с помощью аппроксимации МНК зарегистрированной последовательности спектров $S_{\lambda,t}$ полиномом k -ой степени от λ с учетом найденной маски фона (рис. 2,в):

$$B_{\lambda,t} = c_{0,t} + c_{1,t} \cdot \lambda + \dots + c_{n,t} \cdot \lambda^n, \quad (7)$$

где – коэффициенты полинома.

На рис. 2,г изображена оптическая плотность $D_{\lambda,t}$ с исключением негативных факторов: неселективного поглощения, рассеяния света при прохождении среды и колебаний интенсивности лампы

Увеличение отношения сигнал/шум с помощью фильтрации сигнала по времени

При регистрации изменяющихся во времени спектров твердотельными детекторами излучения оптимальное оптимальное время экспозиции для повышения ОСШ в основном определяется длительностью вспышки линии [5]. В данном случае время экспозиции спектра равняется 2.5 мс, что много меньше длительности вспышек линий абсорбции, составляющих как правило от 20 до 2000 мс. Это избыточное разрешение во времени позволяет с помощью, например, "бегущего" среднего фильтра увеличить ОСШ.

На рис. 3,а изображены графики выгорания линии Рb 283.3053, где красными точками приведены значения оптической плотности линии, найденной без учета спектрального фона (рис. 2,а), зелеными точками значения с учетом найденного спектрального фона (рис. 2,в), синими точками значения с фильтром по времени, который позволил повысить ОСШ в 4 раза.

Гораздо больший интерес представляют графики для линий, оптическая плотность которых сравнима с СКО шума спектра $\sigma_{\text{т}}(D_{\text{л.т}})$. Из-за низкого ОСШ использование классического интегрального анализа приводит к высоким погрешностям определения интенсивности спектральной линии. Например, на рис. 3,б график выгорания линии Cr 283.8491 с ОСШ без учета спектрального фона равен 2, с учетом спектрального фона ОСШ составляет 3.26, после уменьшения шума фильтром бегущего среднего с параметром 40 уже 15.80, что примерно в 8 раз выше.

Заключение

Предложен новый алгоритм обработки последовательностей абсорбционных спектров во времени. Данный алгоритм позволяет измерять интенсивность линий абсорбции с помощью поиска оптической плотности, а также увеличивает отношение сигнал-шум линий абсорбции за счет избыточного разрешения во времени зарегистрированных спектров.

Литература

1. Болдова С.С., Путьмаков А.Н., Лабусов В.А., Боровиков В.М., Селюнин Д.О. Атомно-абсорбционный спектрометр с непрерывным источником спектра. Текущее положение и перспективы // Материалы XIV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». 2014. с.154-164.
2. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелтакова И.Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, №7. с. 697-707.
3. Ващенко П.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Семёнов З.В. Алгоритм обработки последовательностей атомно-эмиссионных спектров в по «Атом» // Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». 2013. с.133-138.
4. Janesick J.R. Scientific charge-coupled devices. Bellingham, SPIE, 2001. 907 p.
5. Бабин С.А., Лабусов В.А. Оценка оптимальных параметров многоэлементных твердотельных детекторов для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 1. С. 40-49.

ПРОГРАММНЫЙ МОДУЛЬ УПРАВЛЕНИЯ УСТАНОВКОЙ ИСКРОВОГО ПРОБООТБОРА

З.В. Семёнов^{1,2}, О.А. Неклюдов^{2,3}, В.Г. Гаранин^{2,3}, А.Б. Огурцов²,
Д.О. Селюнин^{1,2}, Д.В. Петроченко²

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН

E-mail: info@vmk.ru

Аннотация

Создан программный модуль управления установкой искрового пробоотбора, предназначенной для получения аэрозолей (паров) металлических образцов методом электроискровой эрозии и ввода аргонового потока с аэрозолем в индуктивно-связанную плазму оптического или масс-спектрометра. Модуль интегрирован в программное обеспечение для проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа «Атом 3.3» и включён в установочный пакет. Модуль решает задачи визуализации информации о состоянии узлов и готовности прибора в реальном времени, управления аргоновой продувкой и оперативного управления режимом генератора.

Введение

Установка искрового пробоотбора (рис. 1) предназначена для получения в контролируемой аргоновой атмосфере аэрозолей (паров) металлических образцов методом электроискровой эрозии и направлении аргонового потока с аэрозолем в индуктивно-связанную плазму (ИСП) оптического или масс-спектрометра.

Рабочий столик установки изготовлен из нержавеющей стали и снабжён керамическим адаптером, который ограничивает зону обыскривания рабочей пробы. Сверху проба поджимается удерживающим штоком, который также обеспечивает блокировку подачи аргона и включения генератора при открытом столике в отсутствие пробы.

Для данной установки требовалось разработать программный модуль управления, который бы был интегрирован в программное обеспечение «Атом 3.3» и позволял бы упростить работу пользователя, поскольку как управление, так и анализ результатов производились бы в одном программном пакете.



Рис. 1. Внешний вид установки искрового пробоотбора

Цель данной работы — ознакомить специалистов с разработанным программным модулем управления установкой искрового пробоотбора.

Управление генератором

Традиционно у приборов, производимых в компании «ВМК-Оптоэлектроника», настройка режима генератора осуществляется через внешнюю программу-драйвер, которая позволяет выбрать ступени режима генератора и их характеристики (продолжительность, частоту, ток и другие). Из-за универсальности данного драйвера он перегружен различными функциями и элементами интерфейса, которые для установки искрового пробоотбора не требуются. В данной работе хотелось упростить работу пользователя прибора и дать возможность просто и оперативно менять настройки генератора без перехода в программу-драйвер. Вместе с тем, возможность тонкой настройки нестандартных режимов работы генератора нужно было сохранить.

Для решение данной задачи была внедрена система двухстороннего межпрограммного взаимодействия между модулем управления установкой искрового пробоотбора и программный драйвером генератора. Передача происходит через оперативную память компьютера с применением режима работы с памятью «Memory-mapped file». В качестве передаваемых данных используется буфер с XML документом. Взаимодействие позволяет как запросить состояние и конфигурацию режимов генератора, так и передать в драйвер необходимую конфигурацию работы.

Модуль управления установкой искрового пробоотбора

На рис. 2 представлен внешний вид окна модуля управления установкой искрового пробоотбора. В верхней части выводится график скорости подачи аргона (литры в минуту), расход которого в ходе текущего анализа рассчитывается и выводится под блоком скорости подачи аргона слева. В нижней части программы есть регуляторы мощности и частоты разряда, которые позволяют оперативно изменить режим обыскривания. Поскольку такая оперативность изменения настроек может иметь и негативный эффект — случайное их изменение, то была добавлена специальная автоматизированная кнопка блокировки. Изначально возможность изменения, в том числе и случайного, параметров исключена, поскольку регуляторы заблокированы, но после нажатия кнопки «Изменить» регуляторы становятся доступными для изменения. В случае, если некоторое небольшое время регуляторы не использовались, то они снова автоматически блокируются, чтобы исключить случайное изменение параметров.

Если обнаружена какая-либо проблема, которая препятствует запуску экспозиции, то

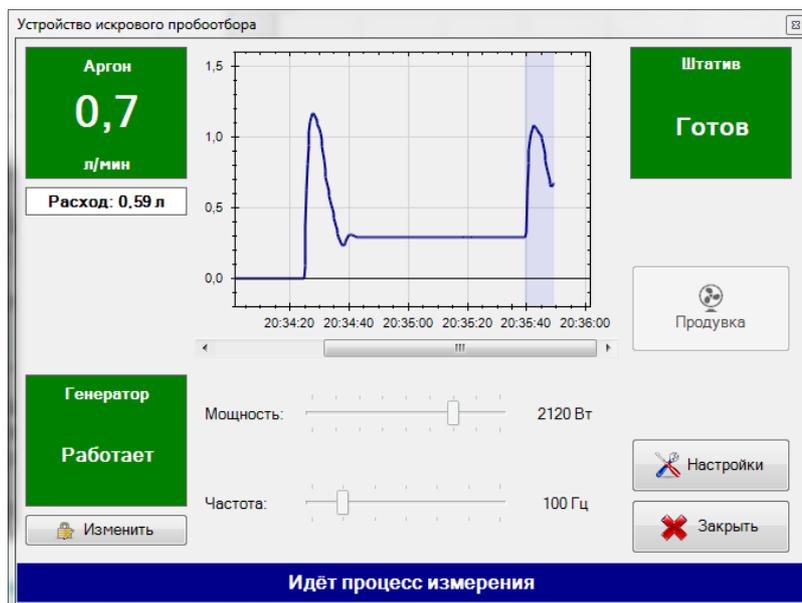


Рис. 2. Главное окно модуля управления установкой искрового пробоотбора в ПО Атом 3.3

эта проблема будет ярким цветом проиндицирована в модуле (аналогично прибору «Гранд-Эксперт» [1]). В случае, если по какой-то причине пользователь не заметил такого рода индикацию и произвёл попытку запуска экспозиции, то он увидит от модуля соответствующее сообщение. Благодаря тесной интеграции модуля в основное программное обеспечение «Атом 3.3», это сообщение будет выдаваться и в том случае, если модуль находится в скрытом состоянии и не виден пользователю.

Интеграция с ПО «Атом» позволяет модулю через систему внутренних событий получить информацию о начале и окончании экспозиции. В случае использования установки искрового пробоотбора модуль автоматически открывается при запуске ПО «Атом». Возможна так же работа в режиме автоматического открытия модуля на время экспозиции и закрытия по её окончании.

В модуле используется индикация состояния установки через иконки на панели инструментов ПО «Атом 3.3». Её готовность и состояние можно определить по цвету и изображению рисунка на панели инструментов [1].

Программный модуль управления включён в установочный пакет ПО «Атом 3.3» в виде программного модуля «Устройство искрового пробоотбора». Включение и отключение модулей в Атом осуществляется через «Конфигуратор», который входит в инсталлятор ПО «Атом 3.3».

Заключение

Создан программный модуль управления установкой искрового пробоотбора для получения аэрозолей (паров) металлических образцов методом электроискровой эрозии и ввода аргонового потока с аэрозолем в индуктивно-связанную плазму оптического или масс-спектрометра. Модуль решает задачи визуализации информации о состоянии узлов и готовности прибора в реальном времени, управления аргоновой продувкой и оперативного управления режимом генератора. Модуль имеет некоторые нововведения, такие как расчёт расхода аргона и автоматическая блокировка оперативных регуляторов режима обыскривания.

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

Литература

1. Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Селюнин Д.О., Гаранин В.Г., Петроченко Д.В. Программный модуль управления спектрометром «Гранд-Эксперт» // Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», 2013, с. 129-133.

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

А.Н. Путьмаков^{1,2}

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

E-mail: putmakov@vmk.ru

Аннотация

В работе сообщается о вкладе компании «ВМК-Оптоэлектроника» в совершенствование метода атомно-эмиссионного определения элементного состава веществ и материалов, а также обозначены перспективы и направления деятельности компании в создании нового спектрального оборудования и развития метода АЭСА.

По совокупности характеристик, таких как чувствительность, точность, экспрессность, при относительной простоте и невысокой стоимости элементоопределений атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА) превосходит все другие методы элементного анализа и, поэтому играет ведущую роль в аналитических лабораториях предприятий и исследовательских институтов. Достоверность результатов АЭСА определяется тем, что в его основе лежат фундаментальные параметры: каждый элемент имеет уникальный набор спектральных линий (частот) излучения, которые генерируют атомы в процессе изменения своего энергетического состояния и воспроизводятся с точностью 8 десятичных знаков. Интенсивность каждой линии спектра определяется составом пробы и режимом работы выбранного источника возбуждения спектров (ИВС). Подтверждением стабильности излучаемых частот является то, что эталон меры длины **метр** изготовлен на основе криптоновой лампы, на длине волны оранжевой линии излучения. Определение эталона времени в системе СИ **секунды** также основано на спектральной линии элемента цезий. Одна секунда равна 9 192 631 770 периодам излучения, соответствующего энергетическому переходу между двумя уровнями сверхтонкой структуры основного состояния атома цезия (разрешения 13-й Генеральной конференции по мерам и весам, 1967). Государственный эталон времени и частоты СССР позволяет воспроизводить единицу времени и частоты с относительной погрешностью $\pm 10^{-11}$ [1].

Родоначальниками спектрального способа определения элементов, как известно, являются физик Г.Р. Кирхгоф и химик Р.В. Бунзен, которые в 1859 году создали прибор для определения некоторых элементов в пламени газовой горелки. Последующий технический прогресс во многом определялся успехами физиков и химиков, который характеризовался открытием новых элементов, изучением их свойств, созданием новых материалов. С другой стороны, технический прогресс способствовал развитию спектрального метода и его широкого использования. Успехи ядерной физики и астрофизики во многом связаны с развитием методов спектрального анализа. Так физики, изучавшие тонкую и сверхтонкую структуру спектральных линий атомов, которая, в частности, связана с изотопным составом веществ, развили теорию строения атома. Значительный вклад в развитие спектральных методов анализа внесли советские ученые, что отражают материалы всесоюзных совещаний

по спектроскопии. В разделах **атомная спектроскопия** материалов совещаний отражен весь процесс развития спектральных методов анализа от изучения процессов ядерных превращений до решения прикладных задач определения состава металлов и сплавов. Многие закономерности возбуждения и поглощения спектров были установлены тогда, когда основным приемником излучения была фотопластинка. Низкий поклон физикам, которые исследовали закономерности излучения спектров в различных источниках при их регистрации на фотопластинках или визуально на стилоскопах. Создание квантометров, регистрация интенсивности выбранных спектральных линий в которых проводится с помощью фотоэлектронных умножителей, повлияло на скорость получения количественного результата, но мало способствовало развитию метода. Ухудшилось спектральное разрешение (выходные щели обычно имели ширину 50 – 100 мкм), линии регистрировались вместе с фоном, а также большая часть спектральной информации исчезала бесследно после окончания экспозиции. Новый импульс развития спектральные методы получили с активным использованием компьютеров и полупроводниковых многоэлементных фотоприёмников. В ноябре 1988 года на выставке «Наука 1988» в Москве коллектив «ВМК-Оптоэлектроника», тогда еще Временный Межинститутский Коллектив (ВМК), представил спектрометр с регистрацией спектра на фотодиодную линейку ЛФ-1024, производства Новосибирского НПО «Восток». Электроника регистрации спектра была разработана нами в кратчайшие сроки и управлялась через последовательный интерфейс управляющим компьютером «Электроника-60». Коллектив состоял тогда всего из 6 сотрудников институтов СО АН СССР.

Спектроскопия, как инструмент для изучения состава веществ, продолжает развиваться и сегодня. Наша фирма в течение более 20 лет внесла существенный вклад в развитие метода, о чем мы докладывали на наших симпозиумах и выставках. Главным результатом деятельности компании являются сотни наших приборов, работающих на предприятиях России и странах ближнего зарубежья.

Вклад коллектива ВМК-Оптоэлектроника в развитие метода АЭСА

1. Создание полупроводникового фотоприёмника – фотодиодной линейки адекватной для решения задач регистрации спектров излучения от мягкого рентгена, вакуумного ультрафиолета, ультрафиолета, видимого диапазона до ближнего инфракрасного спектра. Разработанная уже сотрудниками компании «ВМК-Оптоэлектроника» линейка фотодиодов БЛПП-369 имела на кристалле 2580 диодов и широкий динамический диапазон величины регистрируемых сигналов – 10^4 . Производство и последующее совершенствование этой разработки во многом предопределило последующие коммерческие успехи фирмы.
2. Разработка на базе фотодиодной линейки «электронной фотокассеты» – Многоканального Анализатора Эмиссионных Спектров (МАЭС) для замены фотопластинок на спектрографах отечественного и зарубежного производства позволило создать коммерческий продукт для дальнейшего развития метода.
3. Первая версия программы «Атом» для управления процессом регистрации и обработки зарегистрированных спектров была написана одним программистом за полгода и установлена в 1996 году вместе с МАЭС на Самарском металлургическом заводе под названием «Атом-2.05». На некоторых предприятиях эта версия программы успешно работает и сегодня. Несомненно, оригинальные решения, заложенные в программу, определили успех всего начинания и на многие годы стали примером создания ПО для элементного анализа. В последующих версиях программы «Атом» сохранились структура

и основные функции по обработке спектров. Все программы семейства «Атом» отличает дружелюбный интерфейс пользователя.

4. Для ввода спектральной информации в компьютер были разработаны несколько вариантов контроллеров, которые обеспечивают прием информации с фотодиодов, преобразование аналоговых сигналов в цифровую форму и передачу всей информации в компьютер для дальнейшей обработки. Во всех вариантах контроллеров применялись скоростные интерфейсы (ППИ-2 – 10 Мбит/с, Fast Ethernet – 100 Мбит/с). Для реализации способа сцинтиляционного АЭСА в настоящее время уже разработан и используется контроллер с интерфейсом Gigabit Ethernet со скоростью передачи – 1000 Мбит/с. Все контроллеры имеют потенциальную развязку между компьютером и анализатором МАЭС, что обеспечивает возможность работы оборудования компании в условиях сильных электромагнитных помех, которые часто наблюдаются в производственных помещениях.
5. Расширились возможности фирмы после создания нового малогабаритного полупроводникового источника возбуждения спектров – дугового генератора «Везувий», в котором была реализована электронная стабилизация тока дуги и ступенчатое изменение тока во время анализа. Несколько генераторов первой серии продолжают успешно работать и сегодня на предприятиях. Последующие модели генераторов семейства «Везувий» и «Шаровая молния» отличает полное компьютерное управление, широкий диапазон генерируемых токов, нетребовательность к напряжению питающей сети.
6. Электронную базу данных (БД) спектральных линий в первых версиях программы «Атом» создавали путем ручного ввода справочных данных с помощью клавиатуры. В настоящее время усилиями программистов БД доведена до 200 000 эмиссионных линий и дополнена рядом функций, которые автоматизируют процесс внесения интенсивности линий из зарегистрированного спектра. Два года назад БД была дополнена линиями некоторых молекулярных полос. Информация о точном значении длины волны и интенсивности спектральных линий актуальна при расшифровке неизвестных спектров и учете спектральных наложений. Дополнительно в программу «Атом» встроена БД сплавов, что создало дополнительные удобства при входном контроле металлов и сплавов, а также как удобный электронный справочник для аналитиков, металлургов и машиностроителей. Включение БД стандартных образцов в программу «Атом» исключает ручной ввод аттестованных значений концентрации легирующих элементов и примесей во время создания аналитических программ. Во всех базах данных имеется возможность дополнения информации пользователем.
7. Разработано несколько вариантов спектрометров с оптической схемой Пашена-Рунге с вогнутыми дифракционными решетками повышенной эффективности. Возможно создание на их основе спектральных комплексов с оптимизацией под поставленную задачу.
8. Ведется разработка новых источников возбуждения спектра с уникальными параметрами.
9. Оказывается помощь в воспитании новых специалистов – установкой приборов в высших учебных заведениях для обучения и проведения научно-исследовательских работ.

С установкой наших анализаторов МАЭС на спектрометры многократно возрос объем регистрируемой информации. В зарегистрированном излучении присутствует информация о молекулярном и изотопном составе пробы, которая пока не используется и, иногда, препятствует получению достоверной информации о составе пробы.

Анализатор МАЭС имеет линейную зависимость между интенсивностью излучения и зарегистрированным сигналом во всем диапазоне интенсивностей, вплоть до насыщения, что развеяло миф о S-образном виде градуировочных графиков. Такой вид графиков определялся обычно характеристической кривой системы регистрации (фотопластинок и ФЭУ).

Регистрация спектра с МАЭС позволяет отъюстировать с максимальным качеством оптическую часть спектрометра в течение нескольких часов, на что ранее у наладчиков уходило несколько дней.

Некоторые направления по расширению возможностей АЭСА.

1. Уменьшение погрешности определения состава материалов за счет совершенствования источников возбуждения спектров и более широкого использования возможностей программного обеспечения по коррекции результатов.
2. Разработка безэталонных методов анализа, работа по «постоянному графику» позволит сократить объем используемых дорогостоящих стандартных образцов, удешевить анализ.
3. Понижение пределов обнаружения элементов за счет создания светосильных спектрометров, малошумящих фотоприёмников и создания новых источников возбуждения.
4. Получение из спектра информации об изотопном составе некоторых элементов.
5. Определение молекулярного состава отдельных частиц, при последовательном их поступлении в зону возбуждения.
6. Уменьшение объема оборудования для АЭСА за счет создания малогабаритных спектрометров и ИВС.

Творческое, вдумчивое отношение аналитиков к процессу анализа является предпосылкой для появления новых методов спектрального анализа и новых совершенных приборов. Наметившийся поворот нашей страны на развитие собственной промышленности может способствовать большей востребованности приборов компании «ВМК-Оптоэлектроника», с, следовательно, увеличит наши экономические возможности по развитию методов АЭСА.

Успешное решение перечисленных задач возможно только при тесном сотрудничестве наших специалистов с пользователями наших приборов.

Литература

1. Физика. Большой энциклопедический словарь. Москва. 1999 г

«ГРАНД-ЭКСПЕРТ» ПОМОГАЕТ ЛЕТАТЬ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ, ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ

В.Г. Гаранин^{1,2}

1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

2 – Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН

Аннотация

В статье представлен опыт анализа аэрокосмических сплавов на основе магния, титана и алюминия на вакуумном спектрометре «Гранд-Эксперт». Приведены описания условий анализа и рабочие диапазоны концентраций.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ, магниевые сплавы, титановые сплавы, алюминиевые сплавы, анализатор МАЭС, спектрометр «Гранд-Эксперт».

Оперативное и точное определение состава металлов и сплавов в ходе производства материалов, используемых в авиации и космонавтике, а также входного и выходного контроля продукции является важным элементом системы контроля качества предприятий, производящих продукцию для авиационной и космической отраслей. Решение о соответствии сплава производственным требованиям должно быть принято в течение 3-5 минут. Задержки ведут к дорогостоящим простоям производственных линий, а ошибка в составе продукции может стать причиной поломки ответственной детали во время эксплуатации дорогостоящих самолетов и космических аппаратов.

Одними из распространенных и ответственных объектов анализа в заводских лабораториях являются сплавы на основе алюминия, титана и магния. Многие предприятия имеют оборудование для проведения анализов широко распространенных алюминиевых сплавов типа АК, АМГ или Д16 по ГОСТ [1-4]. Количество лабораторий, проводящих определение состава сплавов на основе магния и титана [5,6] ограничено предприятиями, производящими (ВСМПО АВИСМА, КУМЗ, ТМК и др.) и потребляющими (КнААЗ, НАЗ им.Чкалова, Иркутский авиазавод, УУАЗ и др.) соответствующую продукцию, а также научно-исследовательскими лабораториями ВИАМ, ВИЛС, МИСИС, ИМЕТ РАН, ЦНИИ КМ "Прометей" и рядом других [7-13].

В работе [7] особо отмечено – «современная авиационная техника – это техника с многократной и длительной эксплуатацией (30000–60000 летных часов). Ее изделия находятся под воздействием циклических нагрузок, температуры и атмосферной среды».

Российские предприятия при изготовлении авиационной техники используют «упрочняемые термической обработкой высокопрочные алюминиевые сплавы системы Al–Zn–Mg–Cu и сплавы средней и повышенной прочности системы Al–Mg–Cu. Они являются конструкционным материалом для обшивки и внутреннего силового набора элементов планера самолета (фюзеляж, крыло, киль и др.). Свариваемые алюминиевые сплавы систем Al–Mn, Al–Mg, Al–Cu, Al–Mg–Li, Al–Mg–Si применяют для изготовления планера, бортовых систем, шасси, лопастей воздушного винта, приборов и элементов внутренней отделки салона» [7]. А в специализированных книгах [8,9] представлена подробная информация о применении алюминиевых и титановых сплавов в ответственных деталях современных самолетов.

Настоящая работа представляет результаты адаптации на спектрометре «Гранд-Эксперт» существующих методик прямого спектрального анализа алюминиевых сплавов, магния, титана с высокими содержаниями легирующих примесей – лития, циркония, скандия, церия и других редкоземельных элементов.

Многоканальный спектрометр «Гранд-Эксперт»

Анализ алюминиевых и титановых сплавов с типовыми диапазонами концентраций для обычного набора примесей (Cu, Fe, Ti, Al, Si, Ni, Mn, Mg) с помощью спектрометра «Гранд-Эксперт» был рассмотрен в работах [14,15]. Основу спектрометра составляет вакуумированный полихроматор высокого разрешения (0,4 нм/мм) с рабочим диапазоном длин волн 170-360 нм и воздушный полихроматор среднего разрешения (1,1 нм/мм) с диапазоном 360-700 нм.

Вакуумной системой и подачей аргона спектрометра 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. Компьютерное управление спектрометром «Гранд-Эксперт» позволяет задать поток аргона для каждого режима работы (продувки, обжига, экспозиции, ожидания), а также варьировать время перехода из режима ожидания в состояние «сна».

Возможность гибко варьировать параметры работы оборудования позволяет решить задачу анализа сплавов с высокой степенью легирования, особенно такими элементами, как церий и цирконий, обладающих большим количеством спектральных линий и придающих жаропрочность анализируемым сплавам.

Для получения наиболее стабильных результатов генератор «Шаровая Молния-250» был усовершенствован, вдвое было повышено быстродействие схемы стабилизации искрового импульса. На рис.1 можно увидеть осциллограмму для режима разряда 100А, 100 мкс для версий генераторов 2011 и 2014 годов. Фронты искрового импульса стали круче, а частота обновления тока увеличилась. Эти улучшения позволили получить хорошую стабильность на более коротких импульсах (40-60 мкс), снизить расход материала и эрозию поверхности при сохранении качества анализов и обеспечении представительности исследуемого материала.

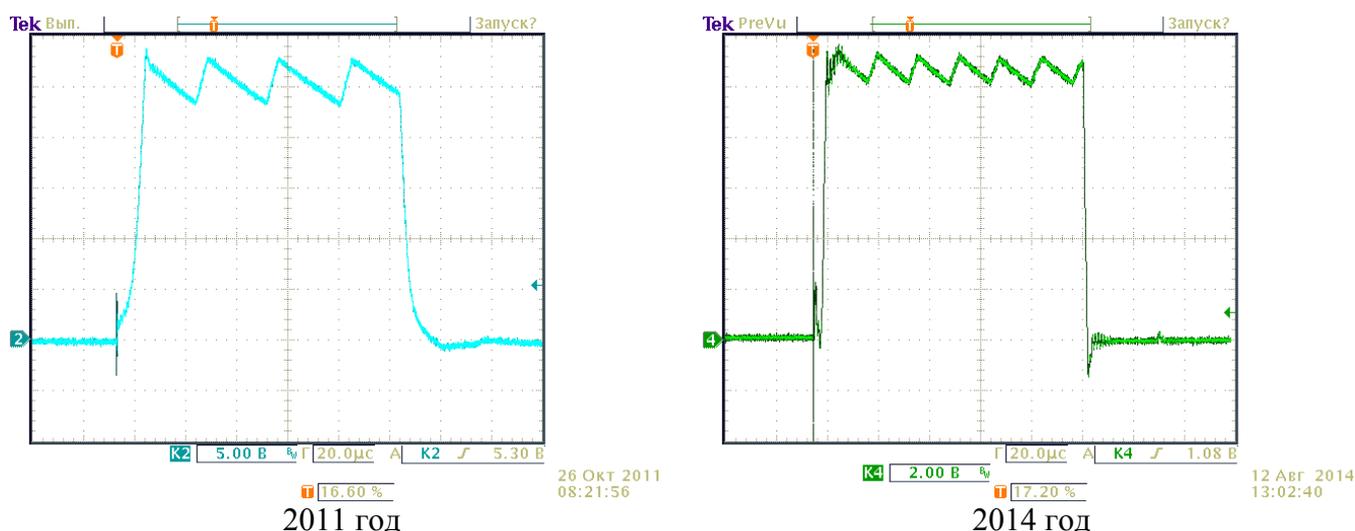


Рисунок 1. Осциллограмма искрового импульса в атмосфере аргона для генератора ШМ-250А в режиме 100А, 100мкс

Рабочие диапазоны определяемых концентраций указаны в таблице 1. Примеры сплавов, которые могут быть проанализированы в соответствии с таблицей 1:

Ti–основа : OT4, BT1-0, BT20, BT6, BT5-1, BT3-1, BT22, BT8, BT23;

Al–основа : Ал5, Ал9, АМГ, АМ4-5, Ак4, АВ, В95, В93, АМц, Д16, Д1, АК8, АК6, 1420Т, АЦР1У, В65-1, 1441, сплавы серии 2XXX, 5XXX, 6XXX, 7XXX, 8XXX;

Mg–основа : МА5, МА8, Мл5, МА12, МА14.

Таблица 1. Легирующие элементы и примеси в %мас.

Элемент	алюминий	магний	титан	Элемент	алюминий	магний	титан
Al	основа	0.01 – 11	0.01 – 9	Mo			0.03 – 9
Ag		0.01 – 1.6		Nb			0.5 – 4
As	0.001 – 0.03			Nd		0.03 – 3.5	
B	0.001 - 0.1	0.01 – 0.1		Ni	0.001 – 3	0.002 – 0.3	0.05 – 0.2
Be	0.0001 – 0.3	0.001 – 0.01		Pb	0.005 – 0.5		
Cd	0.0002 – 0.4	0.01 – 2		Sb	0.001 – 0.2		
Ce	0.05 – 6.5	0.01 – 4		Sc	0.03 – 0.6		
Cr	0.001 – 0.5		0.02 – 12	Si	0.01 – 13	0.01 – 2	0.01 – 2
Cu	0.006 – 9	0.01 – 0.2		Sn	0.005 – 0.4	0.002 – 0.1	0.06 – 3
Fe	0.01 – 2	0.001 – 0.05	0.08 – 2	Ti	0.002 – 3.5		основа
In		0.05 – 1		V	0.002 – 0.2		0.05 – 6
La		0.01 – 2		W			0.1 – 1.5
Li	0.0001 – 4	1 – 12		Y		0.01 – 2.2	
Mg	0.001 – 13	основа		Zn	0.001 – 9	0.01 – 10	
Mn	0.001 – 7	0.01 – 3	0.02 – 5	Zr	0.005 – 2	0.03 – 2	0.01 – 12

Заключение

Для спектрометра «Гранд-Эксперт» были найдены устойчивые градуировочные зависимости для всех определяемых элементов в сплавах на основе титана, алюминия и магния. Сокращение времени искрового разряда позволило при сохранении качества результатов уменьшить эрозию исследуемых материалов и расход образцов сравнения.

По сравнению с предыдущими результатами было проведено расширение до рабочих диапазонов концентраций основных легирующих элементов. Также было показано, что при условии однородности состава рабочих проб спектрометр «Гранд-Эксперт» может решить задачу одновременного определения примесных и легирующих элементов за несколько минут даже в сложнолегированных жаропрочных сплавах на основе алюминия и титана.

При выбранных условиях анализа средний расход аргона на получение одного спектра составил от 1 до 1,5 литров, в зависимости от материала основы. С учетом увеличенного периода контроля градуировки и съемки двух параллельных измерений на пробу, стандартный 40 л баллон аргона сможет обеспечить проведение до 2500 определений состава рабочих проб с производительностью до 25-35 проб в час.

Список литературы

1. Буравлев Ю.М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. Донецк: ДонГУ, 2000. 437 с.
2. Мосичев В.И., Николаев Г.И., Калинин Б.Д. и др. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ. Том 2. СПб.: НПО «Профессионал», 2006. 716 с.
3. ГОСТ 3221-85 Алюминий первичный. Методы спектрального анализа. Переиздание с Изменениями.— Москва. ИПК Издательство стандартов. 1998.
4. ГОСТ 7727-81 Сплавы алюминиевые. Методы спектрального анализа. Переиздание с Изменениями.— Москва. ИПК Издательство стандартов. 1997.
5. ГОСТ 23902-79 Сплавы титановые. Методы спектрального анализа. Переиздание с Изменениями.— Москва. ИПК Издательство стандартов. 1988.
6. ГОСТ 7728-79 Сплавы магниевые. Методы спектрального анализа. Переиздание с Изменениями.— Москва. ИПК Издательство стандартов. 1998.
7. Гуреева М.А. и др. Свариваемые алюминиевые сплавы в конструкциях транспортных средств // Заготовительные производства в машиностроении. 2009. № 3. С. 11-21.
8. Муравьев, В.И. Изготовление литых заготовок в авиастроении / В.И. Муравьев, В.И. Якимов, Хосен Ри и др. // Владивосток.: Дальнаука, 2003,- 616 с.
9. Ильин А.А., Колачѳв Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства // М.: ВИЛС - МАТИ, 2009. - 520 с.
10. Белов Н.А., Алабин А.Н. Перспективные алюминиевые сплавы с повышенной жаропрочностью для арматуростроения как возможная альтернатива сталям и чугунам// Арматуростроение, т.2 (65) 2010. С.50-54.
11. Рохлин Л. Л. Исследования магниевых и алюминиевых сплавов, содержащих редкоземельные металлы, в Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН// Цветные металлы, 2011, №5.
12. Горынин И.В., Ушков С.С., Хатунцев А.Н. и Лошакова Н.И. "Титановые сплавы для морской техники"// СПб. Политехника, 2007. — 387 с.
13. Дождикова Л.Н., Файзуллина А.М., Патрушева И.Г. Атомно-эмиссионный спектральный анализ магниевых сплавов на квантометре МФС-8 с анализатором МАЭС и источником возбуждения спектров «ВЕЗУВИЙ-2» // Материалы VII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». 2006. С. 83-84.
14. Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Гаранин В.Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 7-13.
15. Гаранин В.Г., Зарубин И.А., Лабусов В.А. и др. Определение состава металлов и сплавов на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт» // Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». 2013. С. 101-113.

Подписано в печать 01.08.2014. Формат (60x84) 1/8
Усл.-печ. л . 22,3 Тираж 250 экз. Заказ № 126
Отпечатано в Издательстве СО РАН

630090, Новосибирск, Морской просп., 2
тел. (383) 330-80-50
E-mail: psb@sibran.ru
<http://www.sibran.ru>