

УДК 543.423

## НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА МЕТАЛЛОВ И ПОРОШКОВЫХ ПРОБ С УЧЕТОМ ФРАКЦИОННОГО ПОСТУПЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ДУГОВОЙ РАЗРЯД

© В. Г. Гаранин, О. А. Неклюдов<sup>1</sup>

*Статья поступила 7 октября 2014 г.*

Представлен опыт анализа металлических проб меди и рутения, а также порошковых геологических проб. Описаны параметры учета времени поступления элементов в дуговой разряд, режимы анализа и параметры градуировочных графиков. Показаны возможности снижения пределов обнаружения и улучшения метрологических характеристик результатов анализа.

**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».

Данный способ позволяет достичь хороших результатов 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, а также предотвратить ее закипание и соскакивание. При соблюдении указанных условий полученные результаты практиче-

<sup>1</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», КТИ ВТ СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: vs@vmk.ru

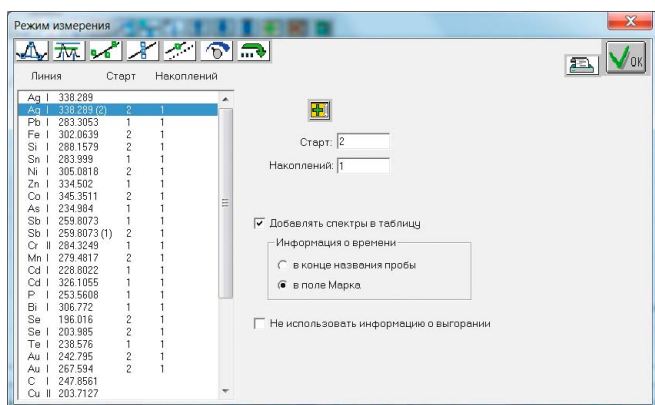


Рис. 1. Настройки анализа меди в программе «Атом 2.04 – 2.10» с одинаковыми по времени частями экспозиции

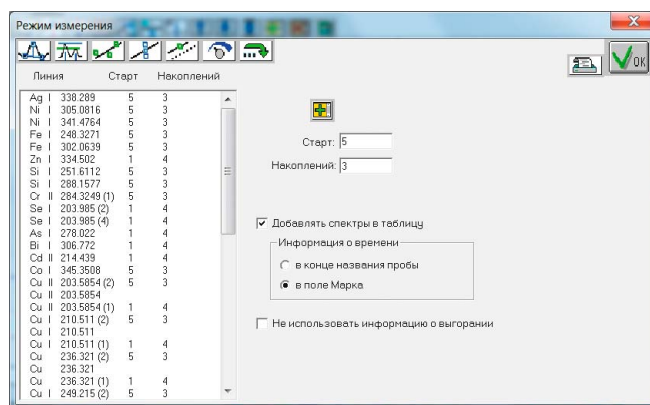


Рис. 2. Настройки анализа меди в программе «Атом 2.04 – 2.10» с разными временами частей экспозиции

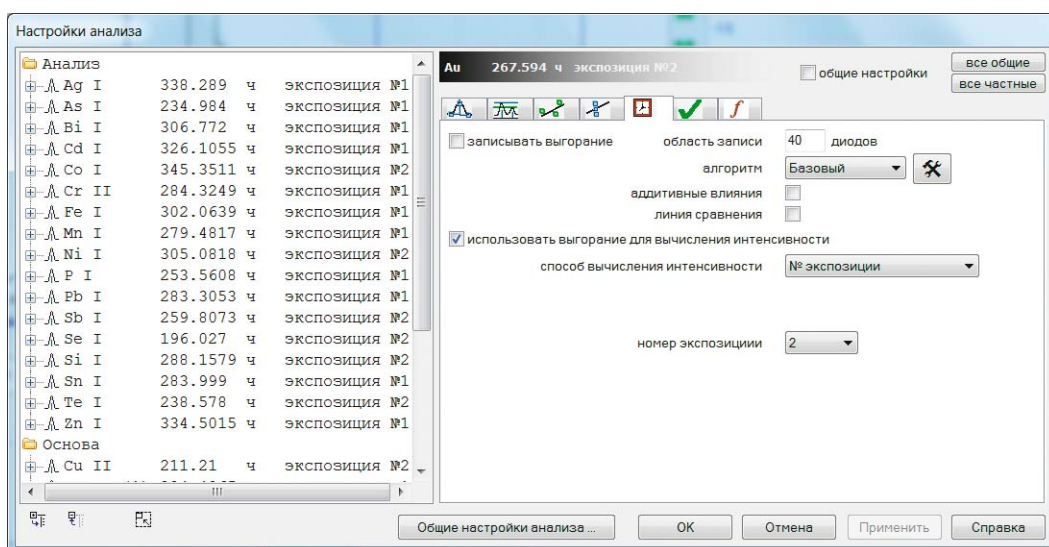


Рис. 3. Настройки анализа меди в программе «Атом 3.2» с одинаковыми по времени частями экспозиции

ски всегда удовлетворяют нормативным требованиям методик анализа [1 – 5].

Способом глобульной дуги анализируют высокочистые медь, свинец, кобальт, никель, золото, платину и другие металлы, используя отработанные методики [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.

*Эволюция параметров анализа с учетом фракционного поступления.* Для определения примесного состава катодной меди современный ГОСТ 31382–2009 [2] предусматривает анализ таблетки из оксида меди в двух последовательных режимах — анодном и катодном. Такой же режим был указан и в предыдущей версии ГОСТ 27981.3–88. С помощью анализатора МАЭС методика реализована достаточно давно — на рис. 1 показаны настройки 2001 – 2004 гг. в программе «Атом 2.04 – 2.10». С учетом возможностей персональных компьютеров тех лет анализ катодной меди проводили в режиме одинаковых по длительности экспозиций, когда одну часть элементов определяли в

первой половине, а другую часть — во второй половине общего времени экспозиции. Средний объем информации для одного измерения составлял 100 – 300 Кб. Расчет интенсивностей выполняли сразу после регистрации спектров и для правильного вычисления следовало заранее задать все параметры для всех линий. В долговременной памяти компьютера обычно хранился только общий средний спектр.

Похожие настройки в программе «Атом 2.04 – 2.10» представлены на рис. 2, но анализ катодной меди проводится в режиме разных по длительности экспозиций. Указанный режим реализован в программе следующим образом: вся экспозиция разделяется на семь одинаковых секций, одну часть элементов определяют в течение первых четырех секций экспозиции, а другую — в течение следующих трех. Средний объем информации для одного измерения также составляет 100 – 300 Кб, как и в первом варианте.

Более современная программа «Атом 3» смогла обеспечить анализ катодной меди в режиме любых по длительности экспозиций (любого количества). На рис. 3 показан аналог настроек с равными экспозиция-

Рис. 4. Настройки в программе «Атом 3.2» для анализа порошков геологических проб (испарение из кратера) с одинаковыми по времени частями экспозиции

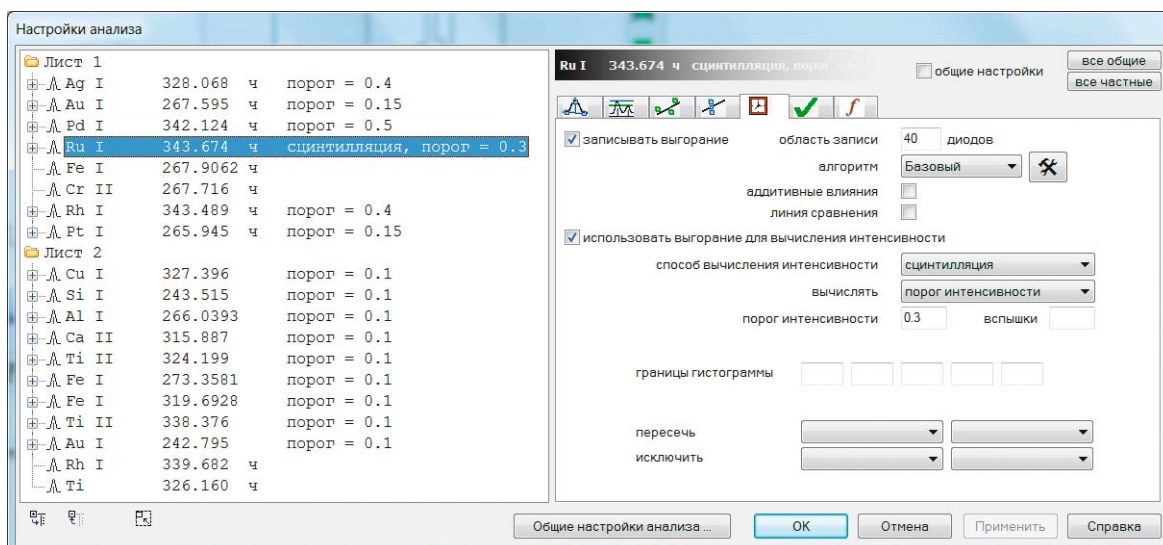
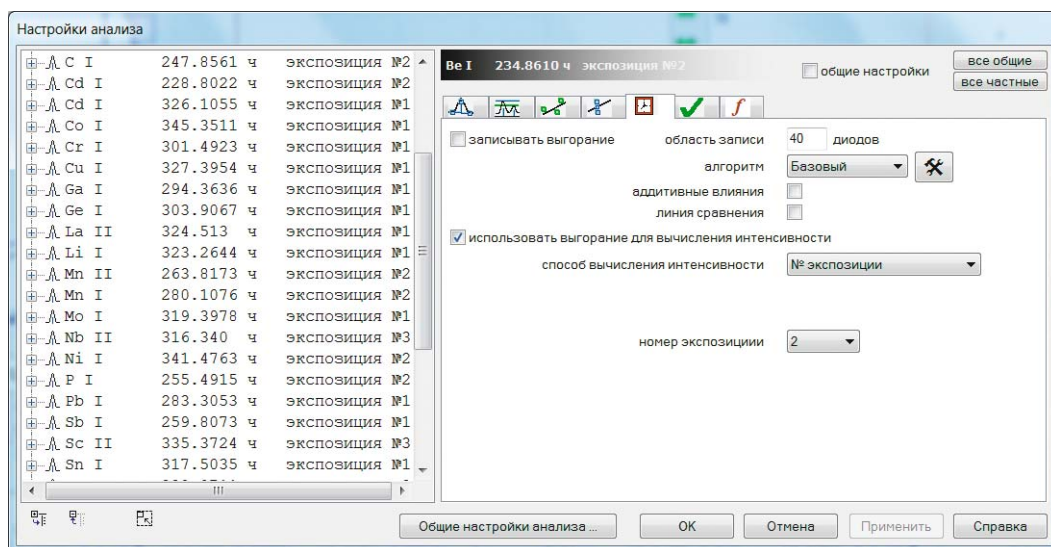


Рис. 5. Настройки в программе «Атом 3.3» для определения драгметаллов в геологических пробах методом просыпки — сцинтилляции

ми. Средний объем информации для одного измерения — 300 – 500 Кб. Главным отличием от программы «Атом 2» являются хранение всех частей экспозиций в виде отдельных спектров и возможность проведения расчета в любое время после окончания анализа. Таким образом, можно добавлять новые линии и рассматривать спектры в полном объеме после их регистрации.

Очевидно, что разделение всей экспозиции на временные отрезки можно использовать в любых методиках, например, при анализе геологических порошков методом испарения из кратера электрода. На рис. 4 приведены настройки для случая равных по длительности экспозиций (3 за 100 с). По методике в конце второй части включается повышенный ток дуги, при этом легколетучие элементы (Co, Cr, Cu, Sb и т.д.) определяют в первой части, среднелегучие элементы (Mn, Ni и т.д.) — во второй, а труднолетучие (Nb, Sc и

т.д.) — в третьей части экспозиции. Средний объем информации для одного измерения — 400 – 500 Кб.

При работе с анализатором МАЭС в случае применения современной программы «Атом 3.3» [8 – 10] возможны новая дополнительная математическая обработка и учет фракционного поступления элементов в плазму дуги. Современная версия ПО «Атом 3.3» (рис. 5) обеспечивает записи участка спектра для всех накоплений полного времени экспозиций (любого количества), и для каждой спектральной линии устанавливают собственные настройки расчета аналитического сигнала. Средний объем информации для одного измерения составляет 400 Кб – 2 Мб. Таким образом достигается полная универсальность при учете фракционного поступления.

Учет фракционного поступления примесей при анализе металлического рутения. При сильно различающихся температурах плавления основы (металла)

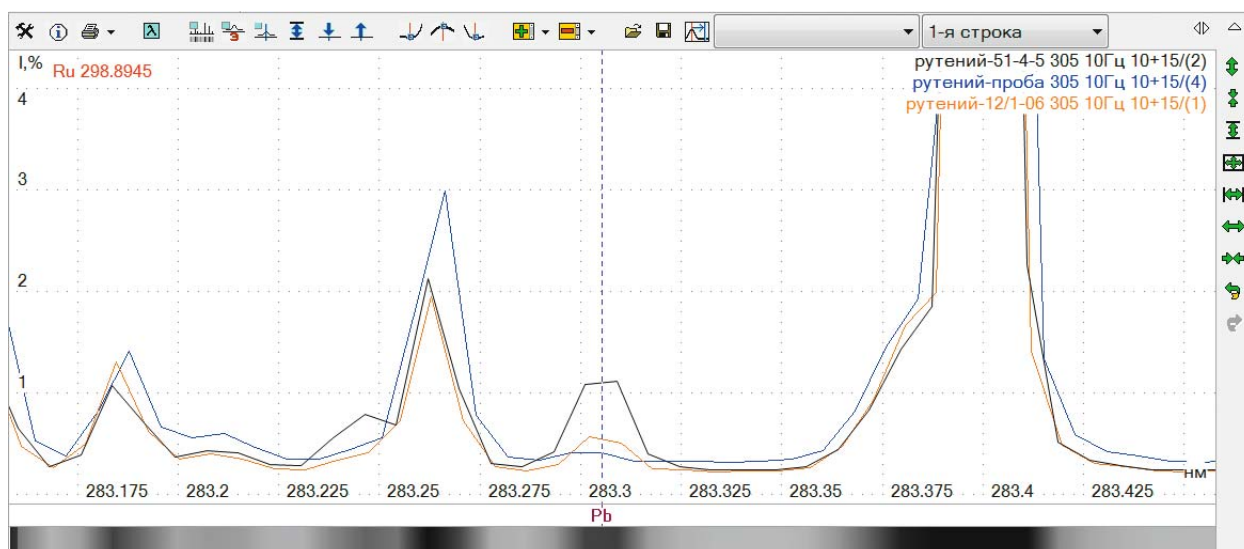


Рис. 6. Участок спектра пробы металлического рутения с линией свинца 283,3 нм

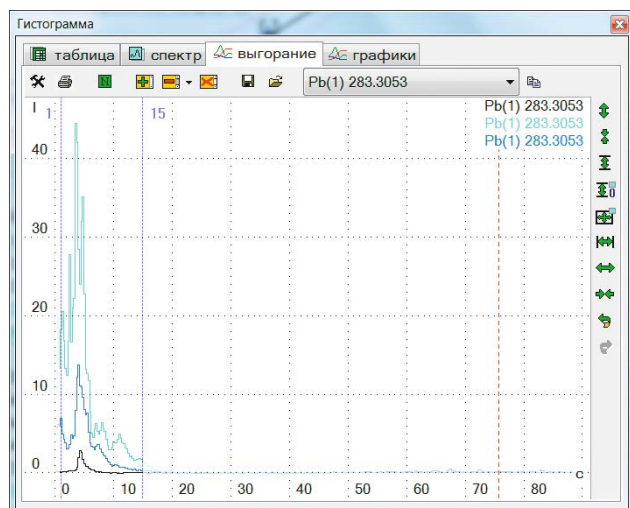


Рис. 7. Кривые выгорания свинца (283,3 нм)

и примесей их фракционное поступление в плазму дуги наиболее заметно проявляется. Например, рутений является очень тугоплавким металлом с температурой плавления более 2330 °С. Очевидно, что поддержание стабильной глобулы, образованной расплавленным рутением, требует высоких энергозатрат. В частности, в экспериментах, проведенных при анализе металлического рутения, использовали дугу постоянного тока с двумя ступенями 10 и 14 А, возбуждаемую генератором «Шаровая молния-40». Длительность ступеней в 45 с 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. На рис. 6 представлен участок спектра с линией свинца 283,3 нм, полученный при анализе металлического рутения. Разница интенсив-

ностей линий свинца визуально заметна, но невелика, особенно для пробы с минимальным содержанием свинца 0,00002 % масс. (синяя линия) в сравнении с 0,001 % масс. (оранжевая линия). Черным цветом обозначен спектр пробы с содержанием свинца 0,004 % масс.

На рис. 7 приведены кривые выгорания свинца в пробах рутения, содержащих 0,004 (голубой), 0,001 (синий), 0,00002 (черный) % масс Pb. Хорошо видно, что время свечения линии свинца составляет всего 15 – 20 с. С учетом температур плавления (327 °С) и кипения (1749 °С) это вполне объяснимо. Похожая картина наблюдается для большинства легкоплавких элементов. В качестве примера разного характера выгорания на рис. 8 приведены графики для меди и магния с температурами плавления 1083 и 650 °С (кипения 2595 и 1090 °С) соответственно.

Особо следует отметить, что корреляция времени поступления в плазму дуги с температурой плавления элемента наиболее заметна. В начале экспозиции большая часть пробы только прогревается, а плавление (формирование глобулы) происходит последовательно от зоны межэлектродного промежутка до края графитового электрода: соответственно, легколетучие элементы «спешат выйти» из расплава и хорошо разогретой части пробы в отличие от труднолетучих, которые начинают поступать из более чем наполовину расплавленной пробы.

На рис. 9 приведены кривые выгорания для железа и титана с температурами плавления 1540 и 1660 °С соответственно. На графиках видно смещение поступления элементов в сторону большего тока и увеличения времени выгорания. Для титана приведены зависимости для двух параллельных измерений — у одной есть сильный всплеск яркости в начале, который обусловлен наличием титана в графитовых электро-

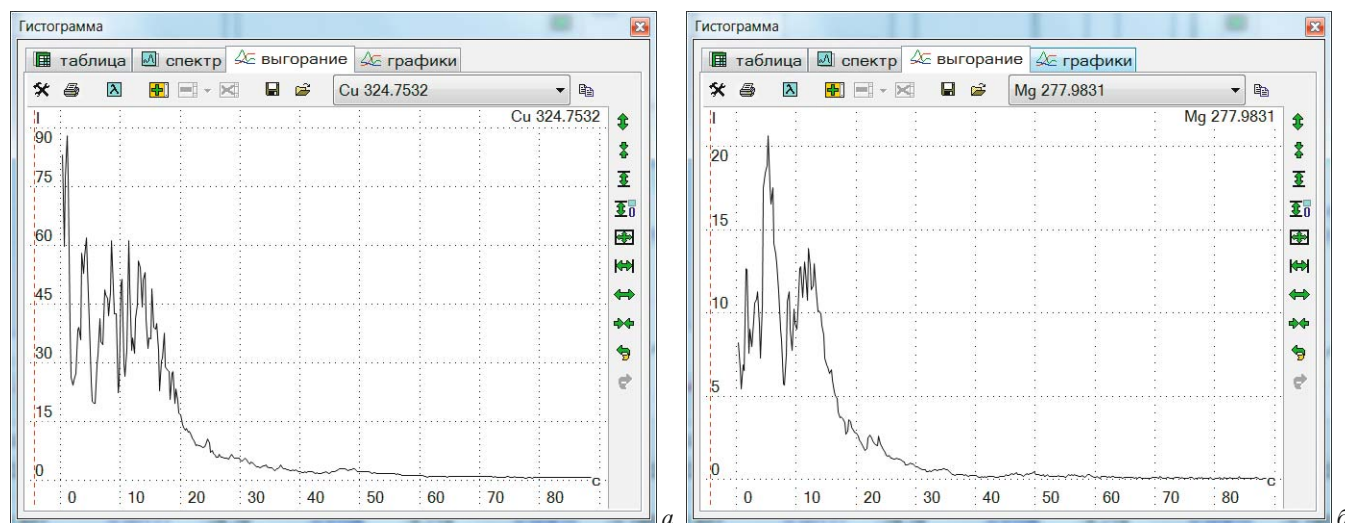


Рис. 8. Поступление 0,0019 % масс. меди (а) и 0,002 % масс. магния (б) в плазму дуги

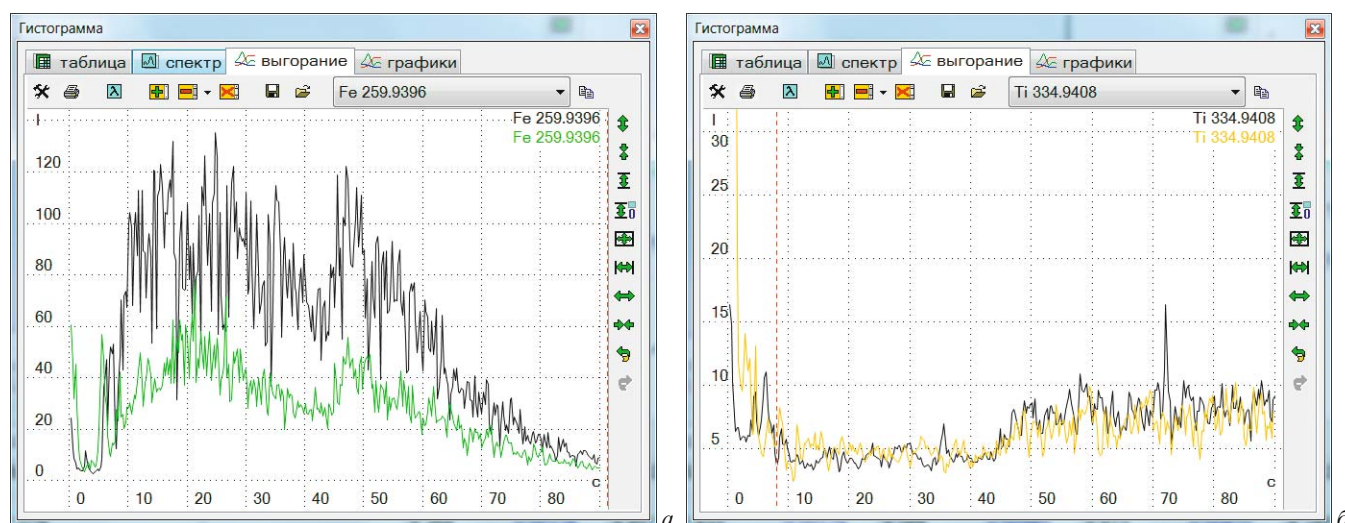


Рис. 9. Поступление 0,0058 (зеленый) и 0,0195 % масс. (черный) железа (а) и 0,0178 % масс. (оранжевый и черный) титана (б) в плазму дуги

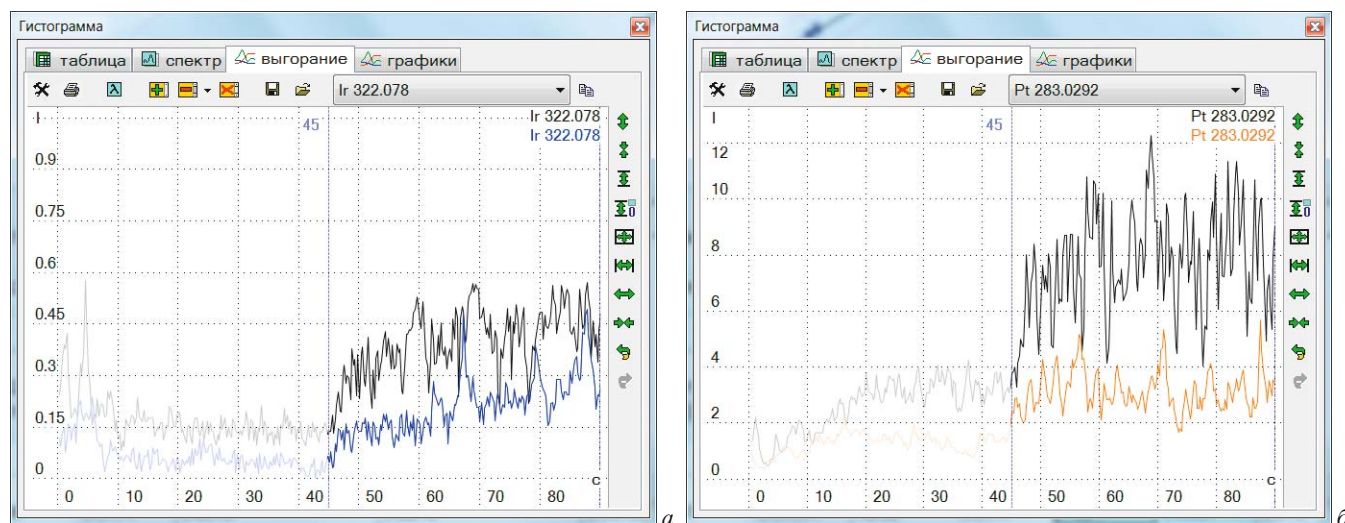


Рис. 10. Поступление 0,02 (синий) и 0,0525 % масс. (черный) иридия (а) и 0,008 (оранжевый) и 0,02 % масс. (черный) платины (б) в плазму дуги

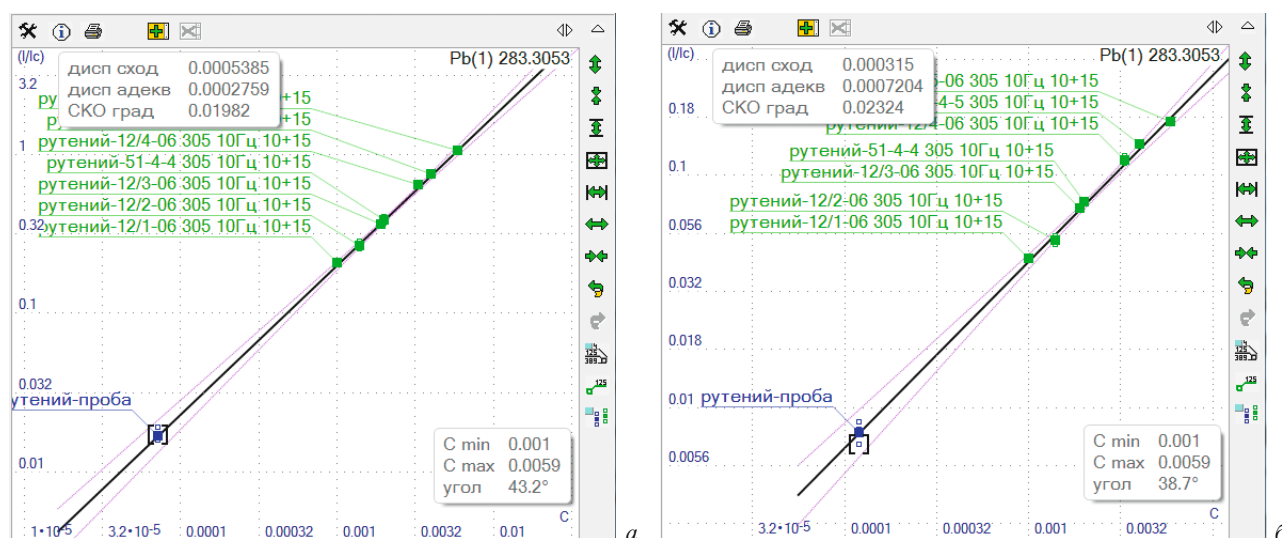


Рис. 11. Градуировочные графики для определения свинца по линии 283,305 нм, построенные с учетом фракционного поступления свинца за 15 с (а) и по интегральному спектру за все время экспозиции 90 с (б)

дах, из которых он выгорает в первые секунды дугового разряда.

На рис. 10 приведены кривые выгорания для иридия и платины с температурами плавления 2466 и 1780 °С соответственно. На графиках видно основное поступление элементов во второй части экспозиции во время большего тока.

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 поправку на холостой опыт, а 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) можно снизить пределы обнаружения за счет использования времени регистрации, которое относится к действию большого тока, после активного расплавления исследуемой пробы.

Рассмотрим разницу между градуировочными графиками для определения свинца, построенными по спектрам за все время регистрации (90 с) и с учетом короткого времени поступления (15 с). На графиках

(рис. 11, а, б) хорошо видны параллельные измерения для пробы с минимальным содержанием свинца. Предел обнаружения свинца, рассчитанный по 3σ-критерию, в случае учета фракционного поступления втрое ниже, чем при интегральном способе расчета интенсивностей (см. таблицу). Как видно из таблицы, при похожих общих параметрах графика результаты определения свинца в пробе заметно отличаются. ГОСТ 12228.1–78 [7] нормирует контроль правильности в диапазоне 0,001–0,1 % масс., а допуски для таких низких содержаний отсутствуют. По аналогии можно предположить, что расхождение  $4 \cdot 10^{-5}$  % масс. наверняка уложилось бы в норматив. Тем не менее предел обнаружения гораздо ниже, что дает возможность лучше контролировать процессы очистки металла и выпускаемую продукцию — чистый металлический рутений.

На рис. 12 показаны 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 1–15 с для расчета интенсивностей спектральных линий для всех параллельных измерений;

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

Кроме того, линии сравнения также следует «записывать» в режиме выгорания и использовать наиболее точные соотношения для каждой примеси с инди-

Результаты определения свинца (% масс.) по линии 283,305 нм в рутении с разными параметрами учета фракционного поступления

| Номер измерения                | Время интеграции, с  |                     |
|--------------------------------|----------------------|---------------------|
|                                | 15                   | 90                  |
| 1                              | $6,68 \cdot 10^{-5}$ | 0,000135            |
| 2                              | $6,63 \cdot 10^{-5}$ | 0,000117            |
| 3                              | $8,10 \cdot 10^{-5}$ | 0,000124            |
| 4                              | $7,17 \cdot 10^{-5}$ | 0,000103            |
| Среднее, % масс.               | $7,15 \cdot 10^{-5}$ | 0,00012             |
| ОСКО, %                        | 9,5                  | 11                  |
| Предел обнаружения 3σ, % масс. | $2,2 \cdot 10^{-5}$  | $5,7 \cdot 10^{-5}$ |

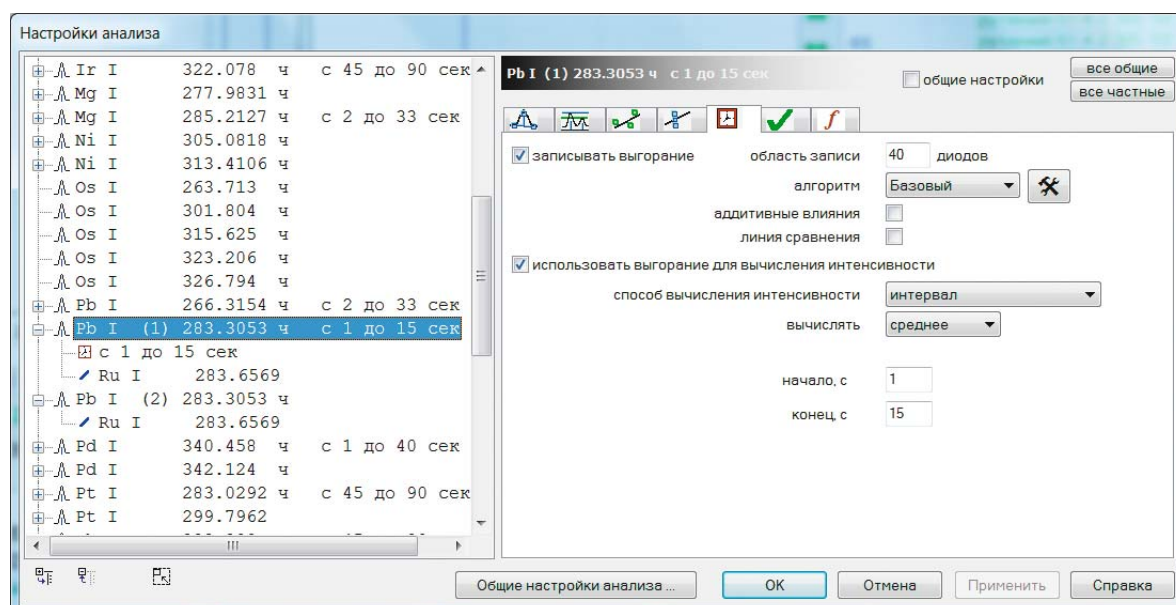


Рис. 12. Пример настроек учета фракционного поступления разных примесей в программе «Атом 3.3»

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

Таким образом, показаны возможности снижения пределов обнаружения легколетучих элементов при атомно-эмиссионном анализе металлических и порошковых проб с учетом фракционной дистилляции при использовании анализаторов МАЭС с программным обеспечением «Атом».

Современные компьютеры способны обработать большой массив накапливаемых за время регистрации данных (кривых выгорания) для многих спектральных линий. Использование компьютеров позволяет полностью реализовать все возможности спектроаналитического оборудования для получения лучших результатов, снижения пределов обнаружения и уменьшения систематических погрешностей.

## 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. Кирияк 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 № 1, 2, 3).
7. ГОСТ 12228.1–78. Рутений. Метод спектрального анализа.
8. Селюнин Д. О., Лабусов В. А., Гаранин В. Г. и др. 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. Ч. II. С. 7 – 13.
10. Баландина Н. П., Захарова М. Л. Методика современного приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа геологических объектов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 29 – 35.