

УДК 543.423:519.242

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МЕТОДА МНОГОФАКТОРНОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ УСЛОВИЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДУГОВОГО ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА

© А. В. Купцов¹, С. Б. Заякина², А. И. Сапрыкин^{1,3}*Статья поступила 29 апреля 2014 г.*

Проведена оптимизация условий атомно-эмиссионного анализа с использованием спектрометра «Гранд» с двухструйным дуговым плазмотроном в качестве источника возбуждения. Исследовано влияние расхода плазмообразующего и транспортирующего газов на аналитический сигнал благородных металлов. На основе математического метода многофакторного планирования эксперимента выяснено взаимное влияние различных факторов на интенсивность спектральных линий аналитов, выбраны оптимально-компромиссные условия определения благородных металлов. Проведена оценка аналитических возможностей спектрометра «Гранд», рассчитаны пределы обнаружения благородных металлов (БМ) в выбранных оптимальных условиях.

Ключевые слова: двухструйный дуговой плазмотрон; атомно-эмиссионная спектрометрия; благородные металлы; многофакторное планирование эксперимента.

Спектральный комплекс для атомно-эмиссионного анализа (АЭС) на основе спектрометра «Гранд» [1] разработан ООО «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск) с использованием в качестве источника возбуждения спектров двухструйного дугового плазмотрона новой конструкции (ДДП). Плазмотрон имеет мощность 10 – 15 кВт, что позволяет проводить элементный анализ порошковых проб. Метод не требует разложения проб сложного состава, что значительно упрощает выполнение и сокращает время анализа. Это является существенным преимуществом, особенно для анализа геологических объектов, отличающихся большим разнообразием. Показано, что ДДП — перспективный источник возбуждения при анализе таких объектов [2 – 4].

Известно, что конструкция плазменной горелки и такие параметры, как угол между электродами (соответственно, угол между плазменными струями), расход плазмообразующего и транспортирующего газов, мощность дуги, оказывают сильное влияние на распределение температуры и интенсивностей спектральных линий аналитов по высоте плазменного факела, что в конечном итоге сказывается на результатах анализа.

Цель настоящей работы состояла в оптимизации условий анализа с применением многофакторного математического планирования для оценки влияния и

выбора оптимальных параметров плазмотрона: положения аналитической зоны, скорости подачи газов, угла между электродами плазменной горелки и мощности ДДП.

Ранее нами изучена [5] зависимость распределения аналитического сигнала и температуры по высоте факела двухструйного дугового плазмотрона от угла между электродами горелки. За аналитический сигнал принимали величину $I - I_{\phi}$, где I — интенсивность аналитической линии, I_{ϕ} — интенсивность фонового сигнала. Измерения аналитических сигналов по высоте факела при разных углах между электродами проводили при следующих условиях: сила тока — 85 А, расход плазмообразующего газа — 4,5 л/мин, транспортирующего — 0,75 л/мин. Исследования показали, что увеличение угла между электродами горелки сказывается на интенсивности аналитических линий БМ: максимальная интенсивность достигается при угле 60 – 70°, его дальнейшее увеличение приводит к падению интенсивности. Минимальное стандартное отклонение аналитического сигнала наблюдали при угле между горелками 70°, который использовали в дальнейшем.

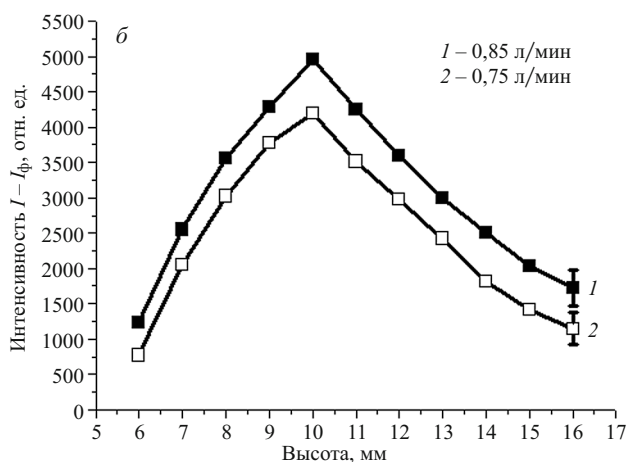
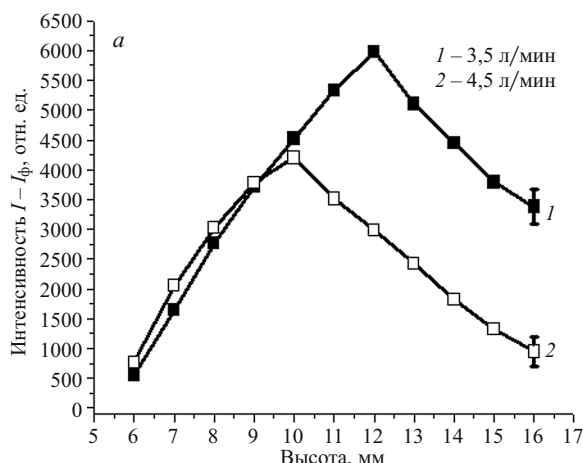
В качестве объекта исследования в настоящей работе использовали образцы, приготовленные методом последовательных разбавлений стандартного образца (СО) концентрата платинового КП-1 ГОСТ 2208–81, состав которого приведен ниже:

Элемент	Аттестованное содержание, %	Элемент	Аттестованное содержание, %
Au	3,06 ± 0,2	Ru	0,22 ± 0,01
Ag	13,42 ± 0,3	Cu	0,07 ± 0,01

¹ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: kuptsov@niic.nsc.ru

² Институт геологии и минералогии им. акад. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

³ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск, Россия.



Распределение аналитического сигнала Pd на длине волны 340,458 нм по высоте плазменного факела при разном расходе плазмообразующего (а) и транспортирующего (б) газов

Ir	$0,072 \pm 0,01$	Fe	$0,78 \pm 0,05$
Pd	$46,90 \pm 0,6$	Ni	$0,36 \pm 0,03$
Pt	$12,33 \pm 0,3$	Se	$2,33 \pm 0,2$
Os	$0,012 \pm 0,001$	SiO ₂	$0,29 \pm 0,01$
Rh	$0,51 \pm 0,04$	S	$1,41 \pm 0,1$

Для разбавления использовали спектрально чистый графитовый порошок. Регистрацию спектров образца проводили с шагом 1 мм по высоте факела, при этом за точку «0» принимали нижнее положение горелки, предусмотренное конструкцией.

Предварительно изучили зависимость аналитического сигнала БМ от расхода плазмообразующего и транспортирующего газов. На рисунке представлено распределение аналитического сигнала по высоте плазменного факела при разных расходах плазмообразующего газа (4,5 и 3,5 л/мин при расходе транспортирующего газа 0,75 л/мин, силе тока 85 А и угле между электродами 70°) и транспортирующего газа (0,75 и 0,85 л/мин при расходе плазмообразующего газа 4,5 л/мин, силе тока 85 А и угле между электродами 70°) на примере линии Pd 340,458 нм.

Видно, что уменьшение расхода плазмообразующего газа приводит к существенному росту аналитического сигнала и сдвигу его максимума вверх от основания факела ДДП. Увеличение расхода транспортирующего газа также сопровождается возрастанием интенсивности, но менее значительным. Аналогичные закономерности наблюдали и для всех остальных БМ.

Математический метод многофакторного планирования эксперимента [6, 7] эффективен при оценке взаимного влияния всех параметров на значение и

распределение аналитического сигнала. В литературе известны работы по применению многофакторного планирования при оптимизации параметров ДДП [8]. Однако используемый в данной работе плазмотрон отличается от других конструкцией плазменной горелки и, как показали наши исследования [5], имеет отличные от них распределения температуры и интенсивности аналитических линий. Поэтому в нашем случае многофакторное планирование эксперимента применено для выбора оптимальных условий анализа, т.е. таких параметров ДДП, при которых наблюдается максимальное значение аналитического сигнала. В качестве параметров оптимизации были выбраны: положение аналитической зоны, сила тока и расход плазмообразующего и транспортирующего газов. Как упомянуто выше, угол между электродами оставляли неизменным (70°) с целью упрощения математической модели и сокращения количества экспериментов.

Каждому из факторов были присвоены индексы: x_1 — расход плазмообразующего газа, x_2 — расход транспортирующего газа, x_3 — сила тока и x_4 — положение аналитической зоны. Максимальному натуральному значению фактора присваивали код +1, минимальному –1. На основании ранее проведенных экспериментов при разном расходе газов определяли интервалы варьирования каждого из параметров (табл. 1).

Для расчета оптимальных параметров выбрана полиномиальная модель первого порядка, составлена матрица полнофакторного эксперимента, учитывающая все парные и тройные взаимодействия. Для че-

Таблица 1. Уровни факторов и интервалы варьирования

Параметр	Размерность	Шифр фактора	max	Среднее	min	Интервал
Плазмообразующий газ	л/мин	x_1	5	4,5	4	0,5
Транспортирующий газ	л/мин	x_2	0,9	0,8	0,7	0,1
Сила тока	А	x_3	95	90	85	5
Высота	мм	x_4	10	9	8	1

тырех параметров получено 16 различных наборов их значений, для каждого из которых провели 6 параллельных экспериментов. Далее находили коэффициенты уравнения регрессии по формуле

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_N y_i x_{ji},$$

где y_i — значение аналитического сигнала в i -м эксперименте, x_{ji} — значение кода, соответствующего условиям i -го эксперимента в матрице полнофакторного эксперимента, N — число экспериментов ($N=16$) (табл. 2).

Факторы с множественными индексами (x_{12} и т.д.) соответствуют парному, тройному или четверному взаимодействию. Соответствующий код получается перемножением столбцов с одиночными индексами. Величина b_0 равна среднему значению аналитического сигнала для всех 16 опытов. Отрицательное значение коэффициента b_j означает, что для увеличения параметра оптимизации необходимо уменьшать значение данного фактора, а при $b_j > 0$ — увеличивать. Для парного взаимодействия положительное значение означает необходимость одновременного увеличения

или уменьшения факторов, отрицательное — изменение факторов в разных направлениях. Значимость коэффициентов оценивали по t -критерию Стьюдента $t = |b_j|/S(b_j)$, где $S(b_j)$ — квадратичная ошибка коэффициента регрессии. Гипотезу об адекватности модели проверяли по F -критерию Фишера $F = s_{ад}^2/s_{повт}^2$, где $s_{ад}^2$ — дисперсия адекватности, $s_{повт}^2$ — дисперсия повторяемости. Полученные уравнения регрессии для интенсивности аналитических линий Ag 328,068 нм, Au 242,795 нм, Pd 324,270 и 340,458 нм, Pt 306,471 нм с учетом только значимых коэффициентов приведены в табл. 3.

Для Ag и Pd наибольшие значения имеют коэффициенты b_1 и b_2 (расход плазмообразующего и транспортирующего газов). При этом в соответствии со знаками коэффициентов для повышения аналитического сигнала расход транспортирующего газа необходимо увеличивать, а плазмообразующего — уменьшать. Коэффициенты b_3 (сила тока) и b_4 (положение аналитической зоны) значимы и положительны, однако b_4 имеет наименьшее значение из всех четырех. Это свидетельствует о том, что выбранное положение аналитической зоны для данных элементов близко к оптимальному. Из коэффициентов парного и тройного

Таблица 2. Коэффициенты регрессии на примере линии Au 242,795 нм

Номер опыта	Условия опыта: $x_1-x_2-x_3-x_4$	x_1		x_2		x_3		x_4		Аналитический сигнал Au
		Код	Значение	Код	Значение	Код	Значение	Код	Значение	
1	4-07-95-8	-1	-176	-1	-176	1	176	-1	-176	176
2	4-09-95-8	-1	-248	1	248	1	248	-1	-248	248
3	5-07-95-8	1	274	-1	-274	1	274	-1	-274	274
4	5-09-95-8	1	467	1	467	1	467	-1	-467	467
5	4-07-85-8	-1	-321	-1	-321	-1	-321	-1	-321	321
6	4-09-85-8	-1	-256	1	256	-1	-256	-1	-256	256
7	5-07-85-8	1	255	-1	-255	-1	-255	-1	-255	255
8	5-09-85-8	1	273	1	273	-1	-273	-1	-273	273
9	4-07-95-10	-1	-830	-1	-830	1	830	1	830	830
10	4-09-95-10	-1	-1010	1	1010	1	1010	1	1010	1010
11	5-07-95-10	1	314	-1	-314	1	314	1	314	314
12	5-09-95-10	1	420	1	420	1	420	1	420	420
13	4-07-85-10	-1	-753	-1	-753	-1	-753	1	753	753
14	4-09-85-10	-1	-620	1	620	-1	-620	1	620	620
15	5-07-85-10	1	161	-1	-161	-1	-161	1	161	161
16	5-09-85-10	1	513	1	513	-1	-513	1	513	513
b_i			-96		45		36		147	$b_0 = 431$
t -критерий	расчет.		8,55		4,02		3,27		13,09	
	табл.		2,12		2,12		2,12		2,12	
			значим		значим		значим		значим	

Таблица 3. Уравнения регрессии

Элемент	$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + \dots + b_{1234}x_{1234}$
Ag	$Y = 1010 - 173x_1 + 180x_2 + 77x_3 + 25x_4 - 200x_{14} + 106x_{23} - 22x_{24} + 56x_{34} - 33x_{123} - 112x_{134} - 95x_{234} - 85x_{1234}$
Au	$Y = 430 - 96x_1 + 35x_2 + 46x_3 + 147x_4 + 38x_{12} - 129x_{14} + 23x_{23} + 29x_{34} - 32x_{123} - 48x_{134} - 37x_{1234}$
Pd	$Y = 573 - 116x_1 + 83x_2 + 43x_3 + 44x_4 - 132x_{14} + 55x_{23} + 38x_{34} - 30x_{123} - 65x_{134} - 56x_{234} - 53x_{1234}$
Pt	$Y = 602 - 119x_1 + 94x_2 + 40x_3 + 23x_4 + 20x_{12} - 115x_{14} + 63x_{23} + 36x_{34} - 22x_{123} - 62x_{134} - 63x_{234} - 51x_{1234}$
	$Y = 461 - 96x_1 + 21x_2 + 48x_3 + 179x_4 + 35x_{12} - 119x_{14} + 27x_{34} - 43x_{123} - 58x_{134} - 25x_{234} - 39x_{1234}$

взаимодействия наибольшее значение имеет b_{14} , отрицательный знак означает необходимость изменения факторов в разных направлениях (уменьшение расхода плазмообразующего газа и увеличение высоты от основания факела). Все это хорошо согласуется с данными, полученными при однофакторных исследованиях.

Для Au и Pt наиболее значимы факторы x_1 и x_4 (максимальные значения коэффициентов), для повышения аналитического сигнала необходимо уменьшать расход плазмообразующего газа и увеличивать высоту от основания факела. Коэффициент b_2 имеет наименьшее значение, что означает близость расхода транспортирующего газа к оптимальному значению. Из факторов двойного и тройного взаимодействия наибольшее значение также имеет x_{14} . Таким образом, рассмотрев результаты экспериментов для всех элементов, определяли направление и степень изменения каждого из параметров.

На основе уравнений регрессии проводили расчет крутого восхождения [6, 7]. Для каждого из элементов рассчитаны оптимальные условия. Так как оптимальные условия для всех элементов в некоторой степени различались, то были выбраны следующие компромиссные условия: высота от основания факела — 12 мм, угол между электродами — 70° , расход транспортирующего газа — 0,9 л/мин, плазмообразующего — 3,5 л/мин, сила тока — 95 А.

По уравнениям регрессии были рассчитаны теоретические интенсивности в выбранных оптимальных условиях, они хорошо согласуются со значениями, полученными экспериментально в тех же условиях

(табл. 4). В выбранных условиях по 3σ -критерию рассчитали пределы обнаружения всех БМ (табл. 5).

Как видно из табл. 5, благодаря выбору оптимальных условий анализа с применением многофакторного планирования эксперимента удалось снизить пределы обнаружения Pd, Os, Rh и Pt примерно в два раза, пределы обнаружения Au, Ag и Ru не изменились или снизились незначительно. Кроме того, пределы обнаружения ряда элементов методом ДДП-АЭС превосходят аналогичные значения для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с дугой постоянного тока (ДПТ-АЭС) [9]: в случае Au, Pd и Rh — на порядки величины; Pt — на полпорядка; Ru — в два раза.

Таким образом, в ходе проделанной работы изучили влияние на аналитический сигнал таких параметров ДДП, как положение аналитической зоны, расход плазмообразующего и транспортирующего газов, сила тока дуги. Проведено многофакторное планирование эксперимента, что позволило выбрать оптимальные параметры плазматрона и условия определения благородных металлов методом ДДП-АЭС. В результате удалось существенно снизить пределы обнаружения для всей группы благородных металлов, в том числе для Os, который методом ДПТ-АЭС не определяется. Следует отметить, что за счет применения математического метода многофакторного планирования удалось значительно сократить количество экспериментов. При проведении однофакторных экспериментов для выявления взаимного влияния четырех факторов друг на друга потребовалось 4^4 экспериментов, в нашем случае 16 экспериментов описывали все возможные комбинации параметров и позволили статистически обоснованно выбрать их оптимальные значения.

Таблица 4. Полученные экспериментально и рассчитанные по уравнениям регрессии интенсивности аналитических линий БМ

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Интенсивность, отн. ед.	
		Эксперимент	Расчет
Ag	328,068	1906	1984
Au	267,594	1140	1104
Pd	324,27	1044	960
	340,458	1136	1140
Pt	306,471	1170	1360

Таблица 5. Пределы обнаружения благородных металлов

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Предел обнаружения, %		
		ДДП-АЭС до оптимизации	ДДП-АЭС после оптимизации	ДПТ-АЭС
Ag	328,289	$9 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Au	267,595	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Os	228,226	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	—
Pd	342,124	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Pt	265,945	$2 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Ru	294,566	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Rh	339,682	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабузов В. А. Комплексы приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа на основе спектрометра «Гранд» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 4. С. 21 – 29.
2. Черевко А. С., Юделевич И. Г., Попова В. П., Тагильцев А. П. Атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков с использованием дугового двухструйного плазматрона / Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 3. С. 426 – 434.
3. Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Герасимов П. А., Смирнов А. В. Автоматизированная установка для атомно-эмиссионного определения золота, серебра и платиновых металлов / Журн. аналит. химии. 1999. № 8. С. 877 – 884.
4. Заякина С. Б., Аношин Г. Н. Сравнение распределений температуры возбуждения и интенсивностей аналитических линий благородных металлов в двухструйных дуговых плазматронах, применяемых в атомно-эмиссионном анализе / Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 4. С. 319 – 324.
5. Купцов А. В., Заякина С. Б., Сапрыкин А. И. Изучение распределения температуры и интенсивности спектральных линий аналитов по высоте плазменного факела дугового двухструйного плазматрона / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 52 – 55.
6. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. — М.: Наука, 1976. — 289 с.
7. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. — М.: Наука, 1965. — 340 с.
8. Заякина С. Б., Аношин Г. Н. Многофакторное планирование эксперимента при выборе оптимальных условий проведения атомно-эмиссионного анализа с применением дугового двухструйного плазмат-

рона / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 3. С. 66 – 70.

9. **Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р., Чанышева Т. А., Комисарова Л. Н.** Опыт оценки предела обнаружения элементов и сходимости результатов атомно-эмиссионного спектрального анализа с регистрацией спектров твердотельным детектором / Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 2. С. 184 – 189.

REFERENCES

1. **Labusov V. A.** Kompleksy priborov dlya atomno-émissionnogo spektral'nogo analiza na osnove spektrometra «Grand» [A Set of Devices for Atomic-Emission Spectral Analysis Based on “Grand” Spectrometer] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. No. 4. P. 21 – 29 [in Russian].
2. **Cherevko A. S., Yudelevich I. G., Popova V. P., Tagil'tsev A. P.** Atomno-émissionnyi spektral'nyi analiz poroshkov s ispol'zovaniem dugovogo dvukhstruinogo plazmotrona [Atomic emission spectrochemical analysis of powders using an arc double plasma jet] / Zh. Analit. Khimii. 1988. Vol. 43. No. 3. P. 426 – 434 [in Russian].
3. **Zayakina S. B., Anoshin G. N., Gerasimov P. A., Smirnov A. V.** Sravnenie raspredelenii temperatury vzbuzhdeniya i intensivnosti analiticheskikh linii blagorodnykh metallov v dvukhstruinykh dugovykh plazmotronakh, primenyaemykh v atomno-émissionnom analize [Automated installation for atomic emission determination of gold, silver and platinum-group metals] / Zh. Analit. Khimii. 1999. Vol. 54. No. 8. P. 877 – 884 [in Russian].
4. **Zayakina S. B., Anoshin G. N.** Sravnenie raspredelenii temperatury vzbuzhdeniya i intensivnosti analiticheskikh linii blagorodnykh metallov v dvukhstruinykh dugovykh plazmotronakh, primenyaemykh v atomno-émissionnom analize [Comparison between the Distributions of Excitation Temperatures and the Analytical Line Intensities of Noble Metals in Two-Jet Arc Plasmotrons Used in Atomic Emission Analysis] / Khimiya Vysok. Énergii. 2007. Vol. 41. No. 4. P. 319 – 324 [in Russian].
5. **Kuptsov A. V., Zayakina S. B., Saprykin A. I.** Izuchenie raspredeleniya temperatury i intensivnosti spektral'nykh linii analitov po vysote plazmennogo fakela dugovogo dvukhstruinogo plazmotrona [Study of the Temperature Distribution and Spectral Line Intensity of Noble Metals in the Height of the Plasma Plume of Two-Jets Plasma Torch] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. No. 1. Part II. P. 52 – 55 [in Russian].
6. **Adler Yu. P., Markova E. V., Granovskii Yu. V.** Planirovanie éksperimenta pri poiske optimal'nykh uslovii [Experimental design in finding the optimal conditions]. — Moscow: Nauka, 1976. — 289 p. [in Russian].
7. **Nalimov V. V., Chernova N. A.** Statisticheskie metody planirovaniya ékstremaal'nykh éksperimentov [Statistical methods of planning the extreme experiments]. — Moscow: Nauka, 1965. — 340 p. [in Russian].
8. **Zayakina S. B., Anoshin G. N.** Mnogofaktornoe planirovanie éksperimenta pri vybore optimal'nykh uslovii provedeniya atomno-émissionnogo analiza s primeneniem dugovogo dvukhstruinogo plazmotrona [Multi-factorial Experiment Design in Selecting the Optimal Conditions for Atomic-Emission Analysis Using the Two-Jet Arc Plasmatron] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2011. Vol. 77. No. 3. P. 66 – 70 [in Russian].
9. **Garanin V. G., Shelpakova I. R., Chanysheva T. A., Komisarova L. N.** Opyt otsenki predela obnaruzheniya élementov i skhodimosti rezul'tatov atomno-émissionnogo spektral'nogo analiza s registratsiei spektrov tverdotel'nykh detektorom [Experience in estimation of microimpurities detection limits and repeatability of results in atomic emission spectrometry analysis (AES) with solid-state detection system for spectra registration] / Analit. Kontrol'. 2004. Vol. 8. No. 2. P. 184 – 89 [in Russian].