

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-12-13-21>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОТОКА АРГОНА, ВВОДИМОГО В ДУГОВОЙ РАЗРЯД, ПРИ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ПОРОШКОВЫХ ПРОБ СПОСОБОМ ПРОСЫПКИ-ВДУВАНИЯ

© **Станислав Викторович Додонов¹, Анатолий Александрович Дзюба¹,
Владимир Александрович Лабусов^{1,2*}**

¹ Институт автоматизации и электротехники СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 1.

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 1;

*e-mail: labusov@vmk.ru

*Статья поступила 1 октября 2023 г. Поступила после доработки 20 октября 2023 г.
Принята к публикации 25 октября 2023 г.*

При атомно-эмиссионном спектральном анализе порошковой пробы способом просыпки-вдувания в плазму дугового разряда, горящего на воздухе, образуются цианиды, нитриды и оксиды, которые формируют в спектре молекулярные полосы, затрудняющие измерение интенсивности аналитических линий элементов. Подача в дуговой разряд потока аргона позволяет снизить количество спектральных помех, а также увеличить температуру плазмы, что способствует более полному испарению анализируемой пробы в дуговом разряде и, соответственно, повышению степени ионизации элементов и интенсивности ионных спектральных линий. Целью работы являлась разработка устройства ввода аргона в зону дугового разряда с одновременной подачей пробы способом просыпки-вдувания, а также изучение влияния расхода аргона на параметры дугового разряда и спектры эмиссии порошковых проб. Устройство ввода аргона (до 2,25 л/мин) при использовании спектрометра «Гранд-Поток» создано на основе стеклянных воронок, геометрические размеры которых выбраны исходя из необходимости получения максимальной интенсивности аналитических линий и снижения интенсивности молекулярных полос при минимальном расходе аргона. Показано, что с увеличением расхода аргона снижается интенсивность молекулярных полос SiO, температура плазмы возрастает на 350 – 540 К, а интенсивность ионных линий и атомных линий с энергией ионизации выше 8 эВ повышается не более чем в 4,7 и 2,9 раза соответственно. Устройство может применяться в практике анализа геологических материалов для улучшения метрологических характеристик результатов атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия; спектрометр «Гранд-Поток»; дуговой разряд; аргон; спектральные помехи; молекулярные полосы SiO; геологические образцы; золото; предел обнаружения.

STUDYING THE EFFECT OF THE ARGON FLOW INTRODUCED INTO THE ARC DISCHARGE IN THE ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRY OF POWDERED SAMPLES USING THE SPILLAGE-INJECTION METHOD

© **Stanislav V. Dodonov¹, Anatoly A. Dzyuba¹, Vladimir A. Labusov^{1,2*}**

¹ Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 1, prosp. Akademika Koptyuga, Novosibirsk, 630090, Russia.

² VMK-Optoelektronika, 1, prosp. Akademika Koptyuga, Novosibirsk, 630090, Russia; *e-mail: labusov@vmk.ru

Received October 1, 2023. Revised October 20, 2023. Accepted October 25, 2023.

Atomic emission spectral analysis of a powder sample by the method of spillage-injection into the plasma of an arc discharge burning in air is accompanied by the formation of cyanide, nitride and oxide compounds which form molecular bands in the spectrum thus impeding measuring the intensity of the analytical lines of the elements to be determined. Feeding an argon flow into the arc discharge can reduce the amount of spectral interference and increase the plasma temperature, which promotes more a complete evaporation of the analyzed sample injected into the arc discharge and, accordingly, increases the degree of ionization of the elements and the intensity of ion spectral lines. The aim of the study was to develop a device for argon introduction into the arc discharge zone and simultaneous sample delivery by a spillage-injection method, as well as to study the effect of argon consumption on arc discharge parameters and emis-

sion spectra of powder samples. The argon input device (up to 2.25 L/min) is developed on the basis on glass funnels, the geometric dimensions of which are selected with the goal of gaining the maximum intensity of spectral lines and reduced intensity of molecular bands at the minimal argon consumption. The study carried out on a "Grand Potok" spectrometer demonstrated that with an increase in argon consumption, the intensity of SiO molecular bands decreases, the plasma temperature increases by 350 – 540 K, and the intensity of ion and atomic lines with the ionization energy above 8 eV increases by more than 4.7 and 2.9 times, respectively. The developed device can be used in analysis of geological materials to improve the metrological characteristics of the results of atomic emission spectral analysis.

Keywords: atomic emission spectrometry; a "Grand-Potok" spectrometer; arc discharge; argon; spectral interference; SiO molecular bands; geological samples; gold; detection limit.

Введение

В настоящее время при геологоразведочных работах широкое распространение получили атомно-эмиссионные спектрометры с введением порошковых проб в дуговой электрический разряд способом просыпки-вдувания ввиду простоты и экспрессности проводимого анализа [1 – 3]. Способ можно использовать при анализе как методом интегральной атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС), когда содержания элементов рассчитывают по одному интегральному спектру, полученному усреднением за все время регистрации, так и методом сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС) [4, 5]. Метод САЭС основан на регистрации последовательности спектров во времени с высоким временным разрешением (~1 мс), благодаря чему появляется возможность наблюдения вспышек аналитических линий элементов от отдельных частиц вещества, непрерывно поступающих в плазму. Это позволяет снизить пределы их обнаружения, а также дает возможность определения минеральных форм этих частиц [6 – 10].

Обычно источником возбуждения спектров при атомно-эмиссионном анализе порошковых проб способом просыпки-вдувания служит горизонтальная электрическая дуга переменного тока в воздушной среде. При введении порошковой пробы в плазму дугового разряда образуются цианиды, нитриды и оксиды, эмиссионные молекулярные полосы которых затрудняют измерение интенсивности линий определяемых элементов. Одним из способов снижения количества молекулярных соединений и, соответственно, спектральных помех является введение инертного газа в зону дугового разряда. Введение различных газов в зону дуги для снижения уровня спектральных помех было предложено достаточно давно: например, в дуге Стеллвуда при испарении пробы из канала электрода чувствительность, воспроизводимость и правильность определения в ряде случаев удавалось повысить при обдувании вертикальной дуги воздухом, инертными газами или смесью последних с кислородом [11 – 13]. Газ, поступающий в камеру, в которой заключена дуга, поднимается вверх, вращаясь

вокруг нее, что способствует стабилизации положения дуги. Конструкция держателя электрода, который защищает дугу от поступающего извне воздуха, обдувая ее инертным газом без использования камеры, приведена в работе [14]. При соответствующем подборе состава газовой смеси наблюдается повышение температуры плазмы, что обеспечивает более высокие степени диссоциации молекул и ионизации атомов и приводит к увеличению интенсивностей линий некоторых элементов и, соответственно, чувствительности их определения. Благодаря вытеснению азота из области дуги из спектра исчезают мешающие определению полосы CN [15]. В работе [16] предел обнаружения бора удалось снизить на порядок величины благодаря уменьшению интенсивности молекулярных полос SiO в окрестности аналитической линии бора за счет применения дугового разряда в среде аргона. Однако реализация этого способа была осложнена необходимостью заполнять камеру сгорания аргоном перед каждым измерением, что приводило к снижению производительности анализа и увеличению расхода газа. Вариант подачи инертного газа в горизонтальную электрическую дугу переменного тока с введением пробы способом просыпки-вдувания, который описан в работе [5], был взят за основу авторами данной работы.

Цель работы — разработка устройства ввода аргона в зону дугового разряда установки «Поток» с одновременным введением пробы способом просыпки-вдувания, а также исследование влияния расхода аргона на параметры дугового разряда и спектры эмиссии порошковых проб.

Экспериментальная часть

В работе использовали спектрометр «Гранд-Поток», который состоит из нескольких основных узлов: спектральный прибор «Гранд» с обратной линейной дисперсией 0,4 нм/мм, который регистрирует спектр в диапазоне длин волн 190 – 350 нм с помощью сборки из 14 линеек фотодетекторов БЛПП-4000 (4096 фотоячеек, расположенных с шагом 7 мкм); электродуговая установка «Поток», в которой стандартная воронка была заменена на воронку с дополнительным каналом

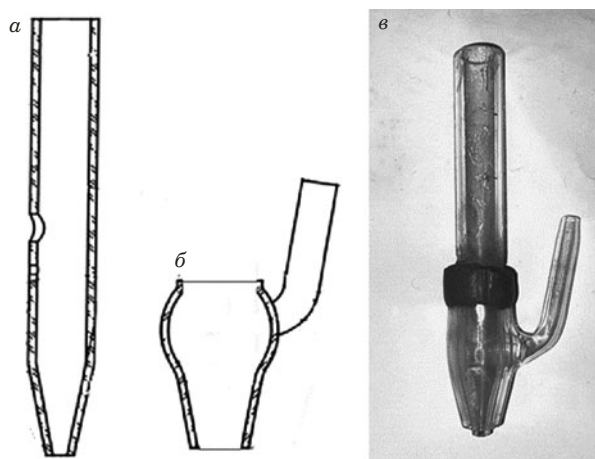


Рис. 1. Схематическое изображение воронки (а) и стакана (б), а также фото устройства ввода аргона (в)

Fig. 1. Schematic view of the funnel (a) and the cup (b), and the argon input device (c)

для подвода газа, склеенную из двух частей (рис. 1); линия подачи аргона с возможностью регулировки объемного расхода газа; компьютер с программным обеспечением «Атом». Был изготовлен ряд модернизированных воронок с разными геометрическими параметрами (рис. 2, табл. 1).

Особенность данной конструкции состоит в подводе газа непосредственно в область просыпания порошка вблизи дугового разряда (рис. 3), что дополнительно стабилизирует его. Отметим, что в конструкции, описанной в работе [5], значение h было равно нулю (см. рис. 2). Положительная величина выступа дополнительно стабилизирует просыпание пробы в дуговой разряд.

Для изучения влияния аргона на спектры эмиссии порошковых материалов многократно анализировали стандартный образец золотосульфидной руды РЗ-6 (аттестованные содержания — Au — 4,1 г/т; Ag — 0,73 г/т; ориентировочные — Si — 27 %, S — 9,78 %) при изменении расхода газа от 0 до 2,25 л/мин с шагом 0,25 л/мин. Установка «Поток» работала в стандартном режиме [17]: дуга переменного тока — ± 22 А с частотой 100 Гц, обжиг электродов — 30 А в течение 2 с, скорость подачи пробы в плазму дугового разряда — 13 мм/с. При данных условиях время регистрации спектра пробы составляет 16,5 с. Базовая экспозиция составляла 2 мс. Обработку спектров проводили с помощью программного обеспечения «Атом». В ходе работы для каждого значения расхода аргона спектр пробы регистрировали четыре раза. Далее представлены результаты исследования с использованием воронки 3, которую мы сочли оптимальной в соответствии с критерием, описанным ниже.

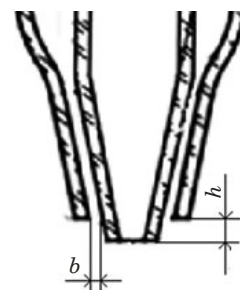


Рис. 2. Схематическое изображение воронки в сборе
Fig. 2. Schematic diagram of the funnel assembled

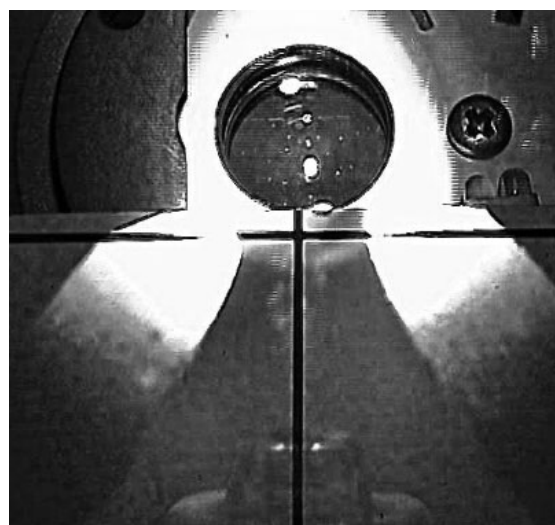


Рис. 3. Изображение воронки и электродов на второй линзе осветительной системы

Fig. 3. Image of the funnel and electrodes on the input lens of the lighting system

Обсуждение результатов

Зависимость температуры плазмы от расхода аргона. Увеличение интенсивности ионных линий относительно атомных свидетельствует о росте степени ионизации, что говорит о повышении температуры плазмы дуги. Для оценки температуры плазмы, влияющей на интенсивность аналитических линий, мы использовали метод Орнштейна, также известный как метод относи-

Таблица 1. Условные обозначения воронок и их характеристики

Table 1. Types of funnels and their characteristics

Условное обозначение	Величина зазора b , мм	Величина выступа h , мм
Воронка 1	0,8	0
Воронка 2	0,6	2
Воронка 3	0,7	2
Воронка 4	0,8	2

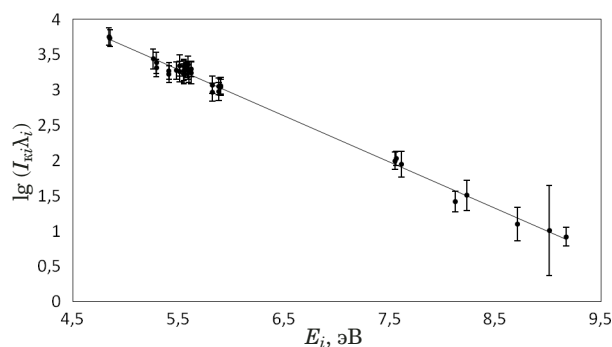


Рис. 4. Типичная экспериментально полученная зависимость \lg отношения (1) от E_i , построенная по линиям Fe II в спектре СО РЗ-6 для воронки 3 при расходе газа 2 л/мин и аппроксимированная полиномом первой степени

Fig. 4. A typical experimental dependence of the logarithm of ratio (1) on E_i constructed using Fe II lines in the spectrum of SRM RZ-6 for funnel 3 at a gas flow rate of 2 L/min, approximated by a linear polynomial

тельных интенсивностей [15]. Суть метода заключается в графическом нахождении тангенса угла наклона графика зависимости (1) от энергии возбужденного состояния:

$$\lg \frac{I_{ki}\lambda_i}{A_i g_i} = \text{const} - \frac{E_i}{kT}, \quad (1)$$

где I_{ki} — интенсивность излучения; λ_i — длина волны спектральных линий; A_i — вероятность спонтанного перехода; g_i — статистический вес возбужденного состояния; E_i — энергия возбужденного состояния; T — температура; k — постоянная Больцмана (рис. 4).

Для нахождения температуры отобрали ряд атомных и ионных линий Fe (табл. 2).

На рис. 5 показаны графики, иллюстрирующие зависимость температуры плазмы дуги от расхода аргона для воронки 3, которые были получены с использованием атомных и ионных линий железа.

Стоит отметить, что данным способом обычно определяют температуру участка дуги, в котором наблюдаются наилучшие условия испускания выбранных линий и концентрация испускающих частиц максимальна. Этим объясняется расхождение значений температур, полученных при использовании атомных и ионных спектральных линий [15]. Однако можно проследить общую тенденцию роста температуры с увеличением расхода аргона на 350 К для атомных линий и на 540 К — для ионных, что подтверждается ранее проведенными исследованиями [14]. Увеличение температуры связано с тем, что атомы аргона, в отличие от молекул воздушной среды, имеют только поступательную степень свободы. Таким образом, с ростом расхода аргона меньшая часть энергии дуги переходит в колебательную и вра-

щательную энергию и затрачивается на диссоциацию молекул.

Зависимость интенсивности спектральных линий от расхода аргона. Зависимости интенсивности спектральных линий от расхода аргона и температуры дугового разряда исследовали по 38 аналитическим линиям различных элементов с разной степенью ионизации, интенсивность канта молекулярной полосы SiO 242,858 нм использовали для оценки степени защиты дугового разряда от поступающего извне воздуха (табл. 3). Значения интенсивностей вычисляли по интегралу трех фотоячеек в окрестности центра линии в спектре, усредненном за все время регистрации. Далее полученные интенсивности нормировали на их значения при отсутствии подачи аргона. Погрешность нормированных значений находили как ошибку косвенного измерения при делении двух величин: она составляла 1 – 38 % при доверительной вероятности 95 % (табл. 4).

Результаты, представленные в табл. 3, позволяют выделить несколько основных тенденций поведения атомных и ионных линий в зависимости от энергии ионизации и расхода газа. Во-первых, при увеличении подачи газа наблюдается заметное снижение интенсивности атомных линий с энергией ионизации ниже 8 эВ. Это может указывать на то, что для элементов с низкой энергией ионизации степень ионизации увеличивается и, как следствие, концентрация неионизованных атомов уменьшается, что ведет к снижению интенсивности атомных линий этих элементов.

Во-вторых, для атомных линий с энергией ионизации выше 8 эВ наблюдается обратная тенденция — рост интенсивности при увеличении подачи газа. В данном случае элементы с высокой энергией ионизации более чувствительны к изменениям температуры, в то время как влияние процессов ионизации оказывается незначительным, что подтверждает результаты работы [14].

И, наконец, третья тенденция состоит в том, что для ионных линий рост интенсивности с увеличением подачи газа сильнее у линий с более высокой энергией верхнего энергетического уровня, переход с которого формирует данную спектральную линию. Двукратной ионизации атомов не происходит, так как недостаточно энергии при данных значениях температуры.

Эти эффекты наглядно представлены на рис. 6 на примере нескольких выбранных линий: VI 318,34 нм и SI 189,96 нм, для которых снижение и увеличение интенсивности соответственно были максимальными среди атомных линий; Ca II 318,13 нм, для которой увеличение интен-

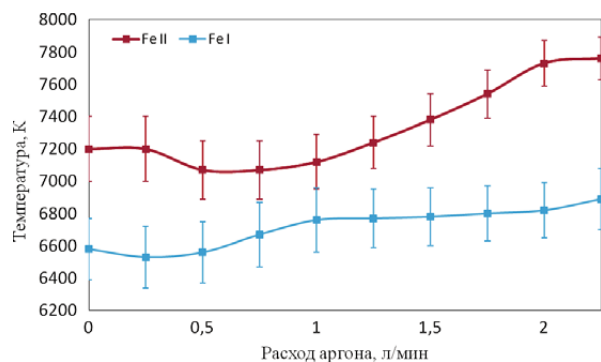


Рис. 5. Зависимости температуры дуги от расхода аргона для воронки 3, полученные с использованием ионных и атомных линий Fe при обработке спектров СО РЗ-6

Fig. 5. The arc temperature dependences the on the argon flow rate for funnel 3 using ion and atomic Fe lines obtained by processing SRM RZ-6 spectra

сивности было максимальным среди ионных линий; кант молекулярной полосы SiO 242,858 нм.

Нарушение монотонности изменений интенсивности спектральных линий (см. табл. 3, рис. 6), возможно, связано с ухудшением условий поступления порошковой пробы в дуговой раз-

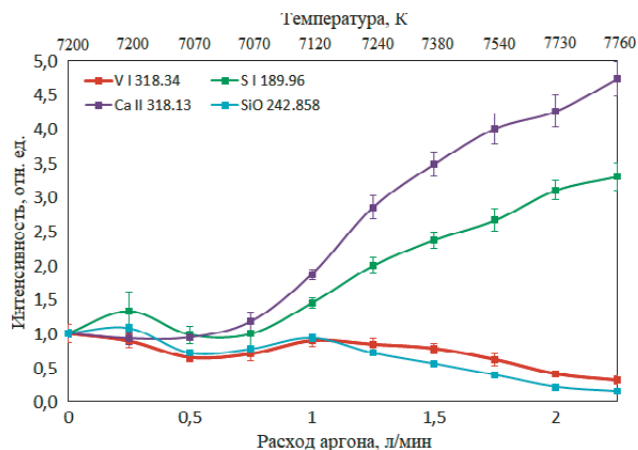


Рис. 6. Зависимости нормированных значений интенсивности линий V, S, Ca и канта молекулярной полосы SiO от расхода аргона, полученные при анализе СО РЗ-6 с использованием воронки 3

Fig. 6. Dependences of the normalized values of the intensity of V, S, Ca spectral lines and SiO molecular band on the argon flow rate obtained in the analysis of SRM RZ-6 using funnel 3

ряд при низких значениях подачи газа (0 – 1 л/мин), как это продемонстрировано на рис. 7.

Таблица 2. Список спектральных линий Fe, выбранных для вычисления температуры дуги

Table 2. List of Fe spectral lines selected for arc temperature calculation

Длина волны, нм	Длина волны, нм	Длина волны, нм	Длина волны, нм	Длина волны, нм	Длина волны, нм
I 220,07	I 243,97	I 263,58	I 274,16	I 298,05	II 237,05
I 225,08	I 244,26	I 263,65	I 274,36	I 300,53	II 237,52
I 226,51	I 244,39	I 264,16	I 274,41	I 301,15	II 237,93
I 226,71	I 246,22	I 264,40	I 274,45	I 303,93	II 238,08
I 227,21	I 246,37	I 264,76	I 275,37	I 304,56	II 238,33
I 227,60	I 246,89	I 265,61	I 275,40	I 305,31	II 238,50
I 228,33	I 247,10	I 265,68	I 275,44	I 309,82	II 240,26
I 228,37	I 247,67	I 266,79	I 275,73	I 311,21	II 240,44
I 228,41	I 248,60	I 266,95	I 275,98	I 314,78	II 242,84
I 228,72	I 248,64	I 267,91	I 276,18	I 315,63	II 243,29
I 229,25	I 248,67	I 268,05	I 276,20	I 317,14	II 243,93
I 229,44	I 248,71	I 268,98	I 276,31	II 200,03	II 249,33
I 229,69	I 248,74	I 269,01	I 276,69	II 203,24	II 254,34
I 229,78	I 249,40	I 269,50	I 276,75	II 233,28	II 256,25
I 229,92	I 249,65	I 269,70	I 278,98	II 233,80	II 256,35
I 230,01	I 251,77	I 269,91	I 280,49	II 234,40	II 256,69
I 230,17	I 253,94	I 270,66	I 281,20	II 234,43	II 257,79
I 230,90	I 254,21	I 271,05	I 281,55	II 235,49	II 258,26
I 231,31	I 258,45	I 271,17	I 283,48	II 236,00	II 259,15
I 232,04	I 261,80	I 272,61	I 288,78	II 236,03	II 262,04
I 237,14	I 261,87	I 272,80	I 289,45	II 236,20	II 262,17
I 237,45	I 262,35	I 273,10	I 289,94	II 236,48	II 262,96
I 239,00	I 263,22	I 273,40	I 292,54	II 236,66	
I 243,82	I 263,26	I 273,82	I 297,61	II 236,86	

Таблица 3. Нормированные значения интенсивности спектральных линий и температура при расходе аргона в диапазоне 0 – 2,25 л/мин ($n = 4$)**Table 3.** Normalized values of the spectral line intensity and temperature at argon flow rate in the range of 0 – 2.25 L/min ($n = 4$)

Расход аргона, л/мин	0	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2	2,25	Энергия иониза- ции, эВ	Энергия верхнего уровня, эВ
T, К	7200	7200	7070	7070	7120	7240	7380	7540	7730	7760		
Линия, нм	Нормированные значения интенсивности линий, отн.ед.											
SiO 242,858	1	1,07	0,71	0,77	0,93	0,71	0,55	0,39	0,22	0,15	—	—
Ga I 294,36	1	0,58	0,45	0,51	0,76	0,85	0,83	0,71	0,55	0,44	6	4,313
Cr I 301,49	1	1,08	0,8	0,9	1,08	0,99	0,9	0,74	0,49	0,4	6,74	5,09
V I 318,34	1	0,89	0,65	0,7	0,9	0,84	0,78	0,62	0,4	0,3	6,76	3,91
V I 318,53	1	0,87	0,65	0,69	0,88	0,84	0,78	0,62	0,42	0,3	6,76	3,96
Mo I 317,03	1	0,6	0,47	0,53	0,74	0,77	0,75	0,63	0,48	0,4	7,1	3,91
Sn I 317,5	1	0,7	0,69	0,71	0,97	1,09	1,06	0,98	0,97	0,74	7,34	4,32
Pb I 280,2	1	0,7	0,64	0,67	0,9	1,1	1,06	0,98	0,84	0,74	7,41	5,744
Mn I 279,48	1	0,91	0,7	0,72	0,93	0,9	0,83	0,67	0,48	0,38	7,43	4,43
Mn I 279,83	1	0,91	0,67	0,73	0,94	0,9	0,84	0,67	0,47	0,37	7,43	4,43
Ag I 328,06	1	0,82	0,75	0,7	0,99	1,13	1,08	1,01	0,84	0,8	7,57	3,78
Ni I 305,08	1	0,91	0,72	0,74	1,01	1,02	0,95	0,87	0,69	0,55	7,63	4,09
Mg I 277,67	1	0,86	0,62	0,69	0,9	0,85	0,8	0,65	0,46	0,4	7,64	7,17
Mg I 277,98	1	0,87	0,62	0,7	0,93	0,9	0,8	0,7	0,5	0,4	7,64	7,17
Mg I 278,3	1	0,88	0,62	0,7	0,9	0,85	0,8	0,65	0,46	0,37	7,64	7,17
Cu I 324,75	1	0,75	0,65	0,66	0,87	0,97	0,95	0,89	0,74	0,66	7,72	3,82
Co I 345,35	1	0,75	0,6	0,69	0,92	0,87	0,81	0,67	0,49	0,39	7,86	4,02
Fe I 301,62	1	0,81	0,64	0,73	1,00	0,9	0,85	0,7	0,51	0,4	7,87	5,1
Co I 340,51	1	0,84	0,66	0,73	0,97	0,92	0,84	0,7	0,51	0,41	7,881	4,07
Si I 253,24	1	0,9	0,72	0,9	1,4	1,57	1,7	1,53	1,32	1,18	8,15	6,8
B I 249,68	1	0,79	0,71	0,8	1,18	1,53	1,69	1,73	1,74	1,72	8,3	4,96
Sb I 206,83	1	0,9	0,8	0,76	1,09	1,37	1,46	1,45	1,42	1,2	8,64	5,99
Au I 267,59	1	0,8	0,71	0,8	1,22	1,42	1,39	1,3	1,2	1,05	9,22	4,63
As I 278,02	1	0,69	0,67	0,72	1,07	1,52	1,69	1,88	2,07	2,1	9,81	6,77
S I 189,96	1	1,3	1,0	0,99	1,45	2	2,37	2,66	3,1	3,3	10,36	6,52
S I 191,4	1	1,4	0,96	0,93	1,2	1,43	1,57	1,67	1,84	1,9	10,36	6,52
P I 213,61	1	0,77	0,67	0,8	1,33	1,92	2,34	2,58	2,86	2,9	10,48	7,21
Ti II 308,8	1	1,08	0,83	1,1	1,64	1,65	1,65	1,4	1,14	1,02	6,82	4,06
V II 311,83	1	0,99	0,85	1,13	1,83	2,1	2,21	2,04	1,73	1,6	6,76	4,3
V II 310,23	1	1,00	0,85	1,11	1,76	2,0	2,14	1,98	1,7	1,56	6,76	4,36
Mg II 280,27	1	1,1	0,9	1,03	1,44	1,71	1,88	1,95	1,92	1,97	7,64	4,42
Mg II 279,55	1	1,12	0,92	1,03	1,44	1,74	1,97	2,09	2,13	2,24	7,64	4,43
Mn II 257,61	1	0,92	0,8	0,94	1,37	1,63	1,77	1,77	1,67	1,65	7,43	4,81
Mn II 294,92	1	0,93	0,79	0,98	1,4	1,77	2,06	2,27	2,33	2,45	7,43	5,38
Mn II 293,31	1	1,01	0,8	1,1	1,86	2,27	2,51	2,51	2,36	2,29	7,43	5,4
Fe II 271,44	1	0,84	0,72	0,98	1,62	2,04	2,36	2,45	2,43	2,42	7,87	5,55
Cr II 284,32	1	1,13	0,95	1,25	1,94	2,2	2,35	2,37	2,02	1,98	6,74	5,88
Ca II 315,89	1	0,99	0,94	1,25	2,17	3,25	3,96	4,38	4,35	4,53	6,11	7,04
Ca II 318,13	1	0,92	0,94	1,17	1,86	2,84	3,47	4,0	4,3	4,7	6,11	7,05

Пр и м е ч а н и е. Значения меньше единицы обозначены синим цветом, больше единицы — красным (чем больше отличие от единицы, тем насыщеннее цвет).

Поскольку газ подведен к воронке сбоку, при низких значениях расхода происходит его несимметричное истекание с отклонением частиц порошка пробы и соответствующим уменьшением их количества, вводимого в плазму дуги. Это происходит до тех пор, пока не установится достаточное

давление внутри камеры, при котором поток распределяется аксиально симметрично. В связи с этим до достижения значения расхода аргона приблизительно 0,75 – 1 л/мин происходит общее падение интенсивности спектра за исключением некоторых линий.

Таблица 4. Ошибки определения нормированных значений ($n = 4; P = 0,95$)

Table 4. Errors in determination of normalized values ($n = 4; P = 0.95$)

Линия, нм	Расход аргона, л/мин									
	0	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2	2,25
SiO 242,858	0,07	0,07	0,04	0,05	0,06	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02
Ga I 294,36	0,16	0,12	0,07	0,15	0,11	0,14	0,11	0,14	0,07	0,14
Cr I 301,49	0,14	0,14	0,09	0,2	0,12	0,11	0,1	0,13	0,05	0,11
V I 318,34	0,21	0,17	0,11	0,17	0,15	0,14	0,12	0,15	0,06	0,1
V I 318,53	0,22	0,17	0,11	0,15	0,14	0,15	0,13	0,14	0,07	0,1
Mo I 317,03	0,12	0,1	0,06	0,13	0,09	0,09	0,07	0,11	0,05	0,1
Sn I 317,5	0,02	0,07	0,06	0,16	0,03	0,08	0,06	0,14	0,05	0,15
Pb I 280,2	0,07	0,09	0,05	0,16	0,06	0,1	0,08	0,14	0,05	0,16
Mn I 279,48	0,18	0,16	0,1	0,15	0,12	0,13	0,11	0,14	0,07	0,12
Mn I 279,83	0,18	0,16	0,09	0,15	0,13	0,13	0,11	0,14	0,06	0,11
Ag I 328,06	0,21	0,16	0,12	0,2	0,17	0,19	0,17	0,21	0,14	0,2
Ni I 305,08	0,11	0,14	0,13	0,17	0,11	0,13	0,14	0,16	0,06	0,07
Mg I 277,67	0,16	0,17	0,09	0,12	0,12	0,11	0,1	0,14	0,06	0,1
Mg I 277,98	0,16	0,17	0,09	0,13	0,12	0,12	0,1	0,14	0,06	0,1
Mg I 278,3	0,17	0,17	0,09	0,13	0,12	0,12	0,1	0,14	0,06	0,09
Cu I 324,75	0,16	0,13	0,08	0,16	0,11	0,13	0,11	0,14	0,09	0,14
Co I 345,35	0,18	0,15	0,1	0,16	0,13	0,13	0,11	0,12	0,07	0,11
Fe I 301,62	0,13	0,15	0,09	0,15	0,1	0,1	0,09	0,12	0,05	0,1
Co I 340,51	0,18	0,17	0,11	0,17	0,14	0,13	0,11	0,13	0,07	0,11
Si I 253,24	0,04	0,2	0,12	0,17	0,1	0,05	0,1	0,19	0,04	0,15
B I 249,68	0,01	0,16	0,07	0,21	0,05	0,07	0,05	0,19	0,07	0,14
Sb I 206,83	0,07	0,2	0,08	0,21	0,07	0,13	0,08	0,17	0,09	0,19
Au I 267,59	0,2	0,2	0,15	0,29	0,22	0,25	0,21	0,23	0,2	0,27
As I 278,02	0,03	0,12	0,05	0,21	0,07	0,13	0,05	0,23	0,04	0,1
S I 189,96	0,1	0,46	0,2	0,28	0,13	0,2	0,19	0,27	0,22	0,32
S I 191,4	0,1	0,5	0,24	0,24	0,1	0,15	0,11	0,15	0,13	0,17
P I 213,61	0,07	0,19	0,13	0,28	0,09	0,19	0,18	0,25	0,19	0,3
Ti II 308,8	0,11	0,22	0,16	0,2	0,19	0,13	0,14	0,2	0,09	0,17
V II 311,83	0,07	0,17	0,15	0,23	0,18	0,1	0,15	0,24	0,11	0,2
V II 310,23	0,07	0,17	0,15	0,22	0,16	0,1	0,14	0,23	0,1	0,19
Mg II 280,27	0,03	0,15	0,1	0,12	0,07	0,06	0,06	0,15	0,05	0,07
Mg II 279,55	0,04	0,15	0,11	0,13	0,06	0,08	0,09	0,14	0,07	0,06
Mn II 257,61	0,02	0,17	0,1	0,14	0,08	0,08	0,04	0,17	0,03	0,11
Mn II 294,92	0,01	0,17	0,13	0,16	0,09	0,09	0,05	0,17	0,06	0,06
Mn II 293,31	0,04	0,24	0,2	0,2	0,17	0,14	0,11	0,21	0,09	0,22
Fe II 271,44	0,03	0,22	0,19	0,24	0,13	0,14	0,07	0,18	0,12	0,13
Cr II 284,32	0,05	0,17	0,19	0,28	0,13	0,16	0,15	0,17	0,13	0,21
Ca II 315,89	0,02	0,16	0,06	0,24	0,11	0,19	0,23	0,29	0,29	0,26
Ca II 318,13	0,09	0,14	0,07	0,22	0,12	0,28	0,29	0,4	0,4	0,4



Рис. 7. Фото воронки при одновременной подаче пробы и аргона на уровне 0,75 л/мин

Fig. 7. Photo of the funnel with simultaneous supply of sample and argon at the level of 0.75 L/min

Данный эффект был ключевым при выборе варианта конструкции воронки (см. табл. 1). Как видно из табл. 1, в исследованных конструкциях воронок в основном менялся зазор b , уменьшение которого приводило к увеличению скорости потока газа, что, в свою очередь, приводило к быстрому срыву дуги при повышении его расхода. Увеличение зазора еще больше усиливало эффект, описанный выше, и для аксиально симметричного распределения по зазору необходимо было значительно увеличивать расход газа. В итоге это приводило к высокому расходу газа без заметного повышения температуры дуги и соответствующего изменения интенсивностей линий. Для выбора величины выступа h сравнивали воронки с одинаковым зазором b : было установлено, что положительное значение выступа дополнительно стабилизирует поступление образца в дуговой разряд.

Заключение

Для типового атомно-эмиссионного спектрометра с многоканальной регистрацией спектра «Гранд-Поток» создано новое устройство для поддува аргона в плазму при одновременном введении порошка геологической пробы в дуговой разряд способом просыпки-вдувания. Наилучшие геометрические размеры воронки были выбраны исходя из предварительного изучения влияния расхода аргона (от 0 до 2,25 л/мин) на интенсивность спектральных линий.

Изучено влияние расхода аргона на температуру плазмы дугового разряда и интенсивность 37 атомных и ионных спектральных линий 22 элементов, а также молекулярной полосы SiO. Расчеты, выполненные по измеренным интенсивностям атомных и ионных линий железа, свидетельствуют о росте температуры плазмы на 350 – 540 К при увеличении расхода аргона до 2,25 л/мин. При этом увеличение расхода аргона приводит к росту интенсивности ионных линий элементов не более чем в 4,7 раза, а атомных линий с энергией ионизации выше 8 эВ — не более чем в 2,9 раза. Для линий с энергией ионизации ниже 8 эВ наблюдается снижение интенсивности. Продemonстрировано значительное (более чем в 6 раз) снижение интенсивности канта молекулярной полосы SiO 242,858 нм — спектральной помехи при определении золота в геологических пробах.

Выполненные исследования указывают на рост отношения сигнал/шум для линий аналитов в спектрах, полученных при поддуве аргона в плазму, и будут полезны для улучшения метрологических характеристик результатов атомно-эмиссионного анализа геологических порошковых проб на широкий круг химических элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лабусов В. А., Бехтерев А. В., Гаранин В. Г.** Спектрометры с анализаторами МАЭС на основе новых линеек фотодетекторов / Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 4. С. 262 – 272. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.002
2. **Васильева И. Е., Шабанова Е. В.** Этапы развития дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в приложении к анализу твердых геологических образцов / Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 4. С. 280 – 296. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.007
3. **Васильева И. Е. и др.** Развитие дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в фокусе анализа твердых геологических образцов / Труды научно-практической конференции «Актуальные проблемы поисковой геологии». — М.: ФГБУ «ВИМС», 2023. С. 58 – 71.
4. **Райхбаум Я. Д., Стахеев Ю. И.** Сцинтилляционный спектральный метод минералогического анализа / Журн. аналит. химии. 1965. Т. 20. № 3. С. 299 – 303.
5. **Прокопчук С. И.** Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. — Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. — 64 с.
6. **Данилова Ю. В., Васильева И. Е., Шабанова Е. В. и др.** Благородные металлы в породах сарминской серии: фазовый состав и элементные ассоциации / Геохимия. 2021. Т. 66. № 3. С. 262 – 274. DOI: 10.31857/S0016752521010027
7. **Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Горячева Е. М. и др.** Определение благородных металлов в геологических пробах четырех золоторудных месторождений Северо-Востока России / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 6. С. 433 – 445. DOI: 10.7868/S004445021806004X
8. **Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Горячева Е. М. и др.** Благородные металлы в образцах черных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь) по данным метода сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии / Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 8. С. 1238 – 1253. DOI: 10.15372/GiG20180808

9. **Шевелев Г. А., Каменская Э. Н., Турмагамбетов Т. С. и др.** Золото в пиритах и сульфидах по данным сцинтилляционного анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 1. Ч. II. С. 34 – 40. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-34-40
10. **Шевелев Г. А., Василенко Л. И., Каменская Э. Н. и др.** Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 38 – 44. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44
11. **Boumans P. W., Maessen J.** Influences of the physical and chemical processes in the electrode cavity and the gaseous atmosphere in the arc on the emission characteristics of the d.c. arc for spectrochemical analysis. I. Efficiency of particle transport from the electrode cavity to the excitation zone / Spectrochim. Acta. 1969. Vol. 24B. N 11. P. 585 – 610. DOI: 10.1016/0584-8547(69)80057-1
12. **Boumans P. W., Maessen J.** Influences of the physical and chemical processes in the electrode cavity and the gaseous atmosphere in the arc on the emission characteristics of the d.c. arc for spectrochemical analysis. II. Detection limits and precision in trace analysis of geological materials / Spectrochim. Acta. 1969. Vol. 24B. N 11. P. 611 – 628. DOI: 10.1016/0584-8547(69)80058-3
13. **Stallwood B. J.** Air-cooled electrodes for the spectrochemical analysis of powders / J. Opt. Soc. Am. 1954. Vol. 44. N 2. P. 171 – 177. DOI: 10.1364/JOSA.44.000171
14. **Краснобаева Н., Недялкова-Даекалова Н.** Влияние контролируемой атмосферы при спектральном анализе сухих остатков растворов // Журн. прикл. спектроскопии. 1975. Т. 23. № 5. С. 768 – 773.
15. **Русанов А. К.** Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. — М.: Недра, 1978. — 400 с.
16. **Швангирадзе Р. Р., Мозговая Т. А.** Определение кальция, магния, меди, алюминия, железа, титана и бора спектральным методом в кремнии высокой частоты // Журн. аналит. химии. 1957. Т. 12. № 6. С. 708 – 713.
17. **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. Ч. II. С. 24 – 33.
4. **Raikhbaum Ia. D., Stakheev Iu. I.** A scintillating spectrographic method for mineralogical analysis / J. Anal. Chem. 1965. Vol. 20. N 3. P. 299 – 303 [in Russian].
5. **Prokopchuk S. I.** Scintillation spectral analysis in geology. — Irkutsk: Inst. Geokhimii SO RAN, 1994. — 64 p. [in Russian].
6. **Danilova Y. V., Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., et al.** Noble metals in rocks of the Sarma group: phase composition and element associations / Geochem. Int. 2021. Vol. 59. N 3. P. 301 – 313. DOI: 10.1134/S001670292101002X
7. **Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Goryacheva E. M., et al.** Determination of Precious Metals in Geological Samples from Four Gold Ore Deposits of the North-East of Russia / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 6. P. 539 – 550. DOI: 10.1134/S1061934818040123
8. **Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Goryacheva E. M., et al.** Noble metals in black shales of the Sukhoi Log gold deposit (East Siberia): evidence from scintillation arc atomic-emission spectrometry / Rus. Geol. Geophys. 2018. Vol. 59. N 8. P. 997 – 1009. DOI: 10.1016/j.rgg.2018.07.019
9. **Shevelev G. A., Kamenskaya E. N., Turmagambetov T. S., et al.** Gold in pyrites and sulfides by scintillation analysis / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2022. Vol. 88. N 1. Part II. P. 34 – 40 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-34-40
10. **Shevelev G. A., Vasilenko L. I., Kamenskaya E. N., et al.** Noble and Rare Metals in Some Coal Deposits of Kazakhstan / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 38 – 44 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44
11. **Boumans P. W., Maessen J.** Influences of the physical and chemical processes in the electrode cavity and the gaseous atmosphere in the arc on the emission characteristics of the d.c. arc for spectrochemical analysis. I. Efficiency of particle transport from the electrode cavity to the excitation zone / Spectrochim. Acta. 1969. Vol. 24B. N 11. P. 585 – 610. DOI: 10.1016/0584-8547(69)80057-1
12. **Boumans P. W., Maessen J.** Influences of the physical and chemical processes in the electrode cavity and the gaseous atmosphere in the arc on the emission characteristics of the d.c. arc for spectrochemical analysis. II. Detection limits and precision in trace analysis of geological materials / Spectrochim. Acta. 1969. Vol. 24B. N 11. P. 611 – 628. DOI: 10.1016/0584-8547(69)80058-3
13. **Stallwood B. J.** Air-cooled electrodes for the spectrochemical analysis of powders / J. Opt. Soc. Am. 1954. Vol. 44. N 2. P. 171 – 177. DOI: 10.1364/JOSA.44.000171
14. **Krasnobaeва N., Nedyalkova-Daekalova N.** Influence of controlled atmosphere in spectral analysis of dry solution residues / Zh. Prikl. Spektrosk. 1975. Vol. 23. N 5. P. 768 – 773 [in Russian].
15. **Rusanov A. K.** Fundamentals of quantitative spectral analysis of ores and minerals. — Moscow: Nedra, 1978. — 400 p. [in Russian].
16. **Shvangiradze R. R., Mozgovaya T. A.** Determination of calcium, magnesium, copper, aluminum, iron, titanium and boron by spectral method in high purity silicon / J. Anal. Chem. 1957. Vol. 12. N 6. P. 708 – 713 [in Russian].
17. **Shabanova E. V., Bus'ko A. E., Vasil'eva I. E.** Scintillation Arc Atomic Emission Analysis of Powder Samples Using MAES with High Temporal Resolution / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 24 – 33 [in Russian].

REFERENCES

1. **Labusov V. A., Behterev A. V., Garanin V. G.** Spectrometers with MAES analyzers based on new photodetector arrays / Anal. Kontrol'. 2021. Vol. 25. N 4. P. 262 – 272 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.002
2. **Vasil'eva I. E., Shabanova E. V.** Stages of Arc Atomic Emission Spectrometry Development as Applied to the Solid Geological Samples' Analysis / Anal. Kontrol'. 2021. Vol. 25. N 4. P. 280 – 296 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.007
3. **Vasil'eva I. E., et al.** The development of arc atomic emission spectrometry in the focus of analysis of solid geological samples / Proc. of the scientific and practical conference "Actual problems of prospecting geology". — Moscow: "VIMS", 2023. P. 58 – 71 [in Russian].