

4. Атанов А. Н., Болдырев И. В., Карпюк Л. А. и др. Семь раз отмерь, один раз отрежь: вновь о проблемах стандартных образцов / Контроль качества продукции. 2015. № 11. С. 27 – 33.
5. Роль государства и бизнеса в обеспечении единства измерений / Контроль качества продукции. 2016. № 1. С. 6 – 12.

REFERENCES

1. Stepanovskikh V. V. K 80-letiyu rossiiskikh standartnykh obraztsov dlya chernoi metallurgii i 50-letiyu Instituta standartnykh obraztsov [On the 80th anniversary of the Russian reference materials for the ferrous metal-

- lurgy and 50th anniversary of the Institute for Certified Reference Materials] / Standart. Obraztsy. 2012. N 4. P. 8 – 16 [in Russian].
2. RF Federal law from 26.06.2008 N 102-FZ “On ensuring of uniformity of measurements” [in Russian].
3. RF Federal law from 28.12.2013 N 412-FZ “On accreditation in national accreditation system” [in Russian].
4. Atanov A. N., Boldyrev I. V., Karpyuk L. A., et al. Sem’ raz otmer’, odin raz otrezh’: vnov’ o problemakh standartnykh obraztsov [Measure twice, cut once: again about the problems of reference materials] / Kontrol’ Kach. Prod. 2015. N 11. P. 27 – 33 [in Russian].
5. Rol’ gosudarstva i biznesa v obespechenii edinstva izmerenii [The role of government and business to ensure the unity of measurements] / Kontrol’ Kach. Prod. 2016. N 1. P. 6 – 12 [in Russian].

УДК 543.423.1

ВОЗМОЖНОСТИ УСТАНОВКИ ИСКРОВОГО ПРОБООТБОРА ДЛЯ АНАЛИЗА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ¹

© Д. Ю. Троицкий, Н. С. Медведев, А. И. Сапрыкин²

Статья поступила 4 октября 2016 г.

Оценены возможности установки искрового пробоотбора «Аспект» производства «ВМК-Оптоэлектроника» для анализа сталей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Изучено влияние длительности и частоты импульсов, силы тока искрового разряда на характер эрозии поверхности пробы, а также размер и количество образующихся частиц аэрозоля. Получены зависимости аналитического сигнала определяемых элементов от продолжительности действия искрового разряда, найдена оптимальная продолжительность предварительного обжигания. Показано, что пределы обнаружения Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, Si, V при ИСП-АЭС анализе стали с искровым пробоотбором находятся в диапазоне от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-2}$ % масс. Проверка правильности ИСП-АЭС анализа стали с искровым пробоотбором с использованием ГСО показала хорошую согласованность полученных результатов с аттестованными значениями.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; искровой пробоотбор; анализ сталей и сплавов.

ИСП-АЭС в настоящее время является распространенным методом количественного химического анализа объектов различной природы. Этот метод характеризуют многоэлементность (более 60 определяемых элементов), широкий динамический диапазон (6 – 8 порядков величины) и низкие пределы обнаружения (до 10^{-8} % масс.). Стандартным способом подготовки твердых проб для анализа методом ИСП-АЭС является их растворение в кислотах с последующей подачей 10^2 – 10^3 -кратно разбавленных растворов в виде аэрозолей в источник возбуждения — ИСП. Отметим, что растворение проб часто сопряжено с трудностями, связанными с неполнотой их перевода в раствор. К не-

достаткам растворения (особенно при анализе высокочистых веществ) также относят особые требования к чистоте используемых реактивов, увеличение продолжительности и трудоемкости анализа. В ходе инструментального развития метода ИСП-АЭС были разработаны альтернативные способы введения твердых проб в ИСП: в частности, искровой пробоотбор наиболее подходит для ИСП-АЭС анализа твердых электропроводящих образцов [1]. Принцип действия искрового пробоотбора основан на воздействии искрового разряда, создаваемого между поверхностью образца и противoeлектродом из тугоплавкого материала (вольфрама). Образующийся под действием разряда аэрозоль твердой пробы транспортируется в ИСП потоком инертного газа (аргона). Установлено, что при оптимальных параметрах искрового разряда размер частиц аэрозоля пробы не превышает 2 мкм [2 – 4]. Искровой пробоотбор успешно применяли для

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН № II.2П/V.45-2.

² Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: saprykin@niic.nsc.ru

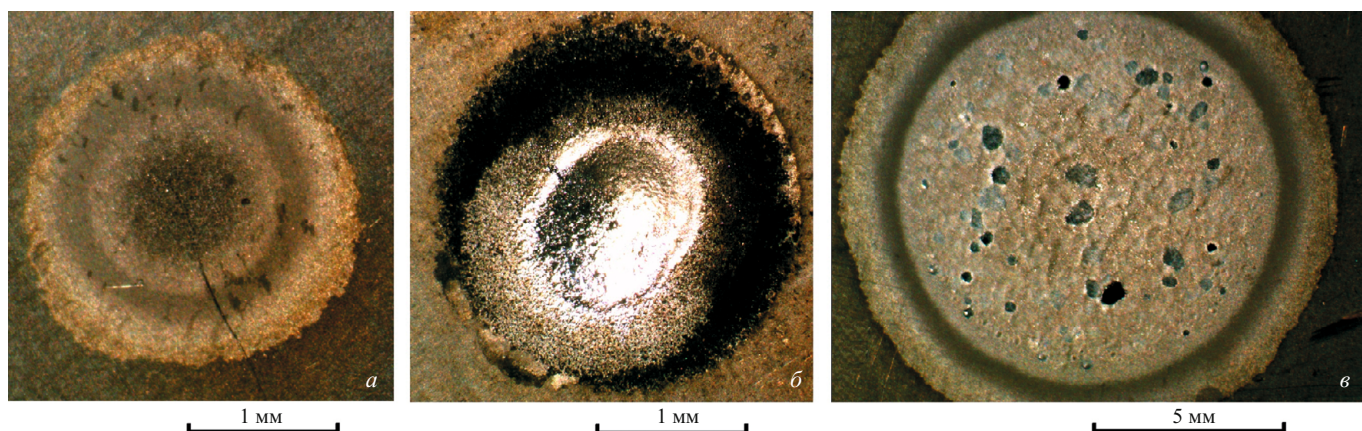


Рис. 1. Вид кратеров эрозии при различных параметрах искрового разряда: *a* — продолжительность импульса — 10 мкс, частота разряда — 100 Гц, сила тока — 200 А; *б* — 10 мкс, 1000 Гц, 200 А; *в* — 500 мкс, 100 Гц, 200 А

прямого ИСП-АЭС анализа алюминия, золота, никеля, сталей и т.д. [2, 5 – 9]. Основным ограничением использования искрового пробоотбора является отсутствие наборов стандартных образцов состава (ГСО) с аттестованными значениями содержания примесей для построения градуировочных графиков. Преодолеть это ограничение возможно, используя градуировочные зависимости, полученные по стандартным растворам аналитов [10 – 12]. Таким образом, искровой пробоотбор позволяет проводить прямой ИСП-АЭС анализ твердых проб при минимальной пробоподготовке (необходима плоская поверхность пробы размером $1,5 \times 1,5$ см) и исключить проблемы, связанные с растворением проб, а за счет разделения процессов испарения и возбуждения удастся снизить матричные влияния по сравнению с методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением спектров.

Целью настоящей работы была оценка возможностей установки искрового пробоотбора «Аспект», разработанной компанией «ВМК-Оптоэлектроника», для анализа металлических образцов методом ИСП-АЭС. Установка представляет собой стенд, внутри которого расположены искровой генератор и спектрометр «Колибри-2» для контроля стабильности разряда. Управление установкой искрового пробоотбора осуществляется при помощи компьютера через модуль, входящий в комплект программного обеспечения «Атом». Для проведения анализа пробу диаметром не менее 15 мм помещают в искровую камеру и фиксируют прижимным устройством. Транспорт аэрозоля пробы в спектрометр осуществляется потоком аргона по фторопластовой трубке. Перед поступлением в ИСП частицы аэрозоля барботировали через уловитель с деионизованной водой, что позволило сепарировать их по размерам и регулировать нагрузку плазмы, повышая стабильность аналитического сигнала (АС). Возбуждение, регистрацию и обработку спектров эмиссии проводили при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с ИСП iCAP 6500

Duo (Thermo Scientific, США). При измерениях применяли аксиальный обзор ИСП, обеспечивающий более высокий АС большинства аналитов по сравнению с радиальным обзором. Основные рабочие параметры спектрометра и диапазоны изменения параметров искрового пробоотбора приведены ниже:

Параметры искрового пробоотбора

Частота искрового разряда, Гц	1 – 1000
Продолжительность единичного импульса искрового разряда, мкс	1 – 300
Сила тока искрового разряда, А	1 – 250

Параметры ИСП

Мощность высокочастотного генератора, Вт	1150
Скорость потока аргона, л/мин:	
вспомогательного	0,5
охлаждающего	12
транспортирующего	0,7
Время экспозиции, с	10
Обзор плазмы	Аксиальный

Оптимальные параметры искрового пробоотбора, обеспечивающие эффективное и неселективное испарение образцов, находили с использованием аттестованных стандартных образцов железа. Влияние длительности импульсов, частоты и силы тока разряда на характеристики кратеров на поверхности пробы, а также размер и количество образующихся частиц аэрозоля исследовали с использованием ГСО № 130-3 легированной конструктивной стали № 827-76-840-76 по Государственному реестру мер и измерительных приборов СССР. Данные о размерах и рельефе кратеров получены с помощью оптического микроскопа Olympus RX51 и представлены на рис. 1. Глубину кратеров измеряли микрометром «МК 0-25».

Формы кратеров, полученных при разных значениях частоты и силы тока, значительно различаются (продолжительность единичного импульса — 10 мкс). При частоте разряда 100 Гц и силе тока 200 А эрозия образца незначительна, глубина кратера составляет ~0,01 мкм (см. рис. 1, *a*), его диаметр — 2 мм. Увеличение частоты импульса до 1000 Гц приводит к воз-

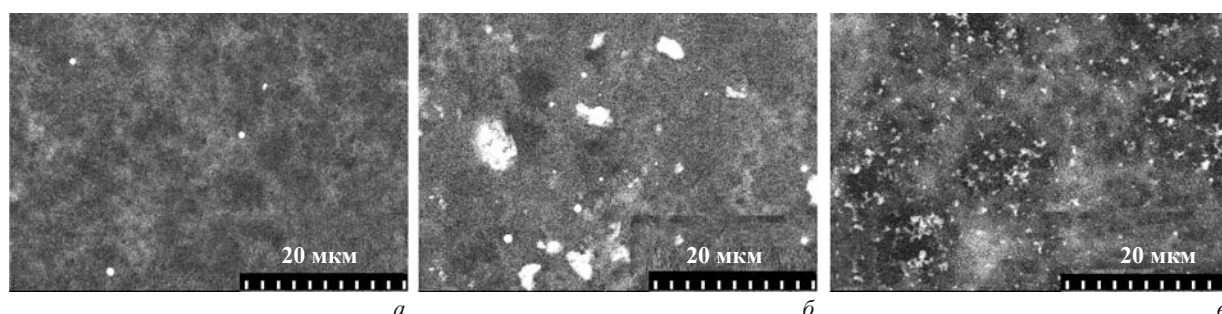


Рис. 2. Изображения частиц аэрозоля пробы при различных параметрах искрового разряда: *а* — продолжительность импульса — 10 мкс, частота разряда — 1000 Гц, сила тока — 200 А; *б* — 10 мкс, 200 Гц, 200 А; *в* — 800 мкс, 100 Гц, 200 А

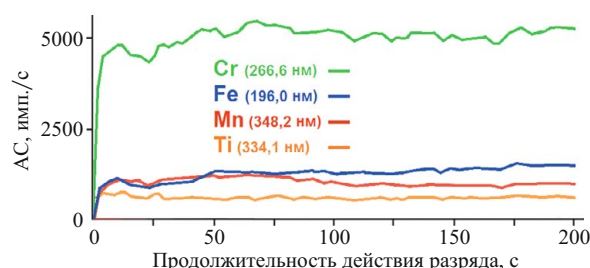


Рис. 3. Зависимость аналитического сигнала от продолжительности обжигания (продолжительность единичного импульса — 40 мкс, частота разряда — 100 Гц, сила тока — 100 А)

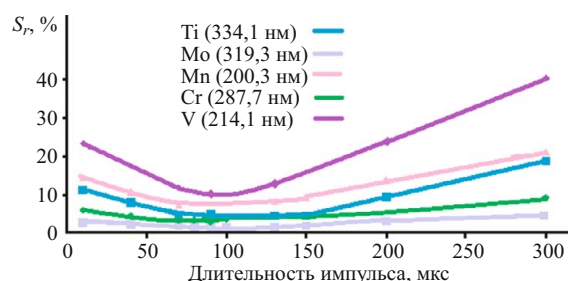


Рис. 4. Зависимость относительного стандартного отклонения сигнала аналитов от длительности импульса (частота разряда — 100 Гц, сила тока — 100 А)

растанию глубины кратера до 0,5 мм, диаметр кратера не изменяется, поверхность приобретает оплавленный вид (см. рис. 1, *б*). Увеличение продолжительности импульсов до 500 – 800 мкс при частоте 100 Гц и силе тока 200 А приводит к увеличению диаметра кратера до 12 – 15 мм при его глубине 0,1 мм (см. рис. 1, *в*). Это свидетельствует о том, что при увеличении продолжительности импульса для достижения равномерного испарения образца требуется увеличивать силу тока и время обжигания.

Для изучения влияния параметров искрового разряда на морфологию частиц аэрозоля частицы собирали на фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, который присоединяли к трубке подачи аэрозоля в спектрометр. Изображения частиц аэрозоля получены с помощью электронного микроскопа Hitachi S-34-00N и представлены на рис. 2.

При продолжительности импульсов 10 мкс, частоте 1000 Гц и токе 200 А частицы аэрозоля имеют сферическую форму. Размер частиц при этом составляет 0,3 – 0,5 мкм (см. рис. 2, *а*). При уменьшении частоты разряда до 200 Гц количество частиц на фильтре увеличивается, но большая их часть образует рыхлые агрегаты размером до 4 мкм. При этом присутствуют и отдельные частицы диаметром 0,3 – 0,5 мкм. При увеличении продолжительности единичного импульса до 800 мкс, частоте разряда 100 Гц и силе тока 200 А формируется большое количество частиц размером 0,3 – 0,5 мкм (см. рис. 2, *в*).

Изучение зависимости аналитического сигнала (АС) от продолжительности действия разряда показало,

что АС различных элементов изменяются симбатно (рис. 3). Это свидетельствует о представительности и неселективности искрового пробоотбора. Время предварительного обжигания перед началом регистрации АС, необходимое для его стабилизации, должно составлять не менее 50 с.

Для нахождения оптимального значения длительности импульсов разряда оценили относительное стандартное отклонение аналитического сигнала (s_r , %). Длительность импульса варьировали от 10 до 300 мкс. На рис. 4 представлены зависимости, полученные для Cr, Mn, Mo, Ti и V.

Из рис. 4 видно, что оптимальная длительность единичного импульса составляет 70 – 130 мкс. Дальнейшие измерения проводили при длительности импульса 100 мкс.

Для определения оптимального значения частоты искрового разряда изучали зависимость s_r от частоты в диапазоне от 50 до 1000 Гц (рис. 5).

Из данных, представленных на рис. 5, можно сделать вывод о том, что в области от 200 до 800 Гц значения s_r минимальны и, как правило, не превышают 10 %. Дальнейшие измерения проводили при частоте 500 Гц.

Оценка метрологических характеристик при ИСП-АЭС анализе стали с искровым пробоотбором. Пределы обнаружения оценивали с использованием образца железа ARMCO. Градуировку выполняли по набору ГСО № 130-1 – 130-6. Значения пределов обнаружения (ПО) при ИСП-АЭС анализе стали с искровым пробоотбором приведены в табл. 1.

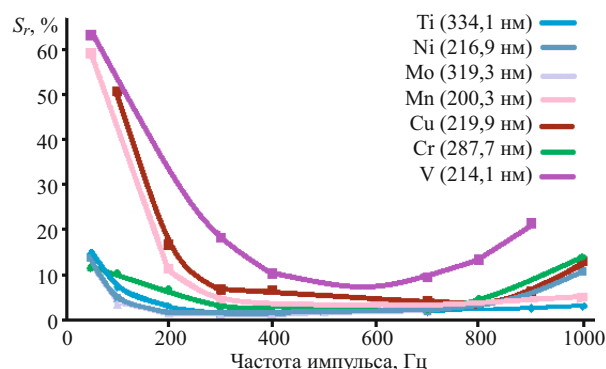


Рис. 5. Зависимость относительного стандартного отклонения сигнала аналитов от частоты искрового разряда (длительность единичного импульса — 100 мкс, сила тока — 100 А)

Пределы обнаружения аналитов при ИСП-АЭС анализе с искровым пробоотбором находятся в диапазоне от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-2}$ % масс. Пределы обнаружения рассчитывали по 3s-критерию вариации фонового сигнала по краям спектральной линии ($n = 10$).

Правильность ИСП-АЭС анализа стали с искровым пробоотбором оценили с использованием ГСО № 130-3, сравнив полученные результаты с аттестованными значениями (табл. 2). В качестве внутреннего стандарта использовали железо (спектральные линии Fe I 214,519 и Fe II 259,940 нм для атомных и ионных линий аналитов соответственно).

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что найденные содержания аналитов хорошо согласуются

Таблица 1. Пределы обнаружения при ИСП-АЭС анализе стали с искровым пробоотбором

Аналитическая линия, нм	ПО, % масс.
Cr II 205,560	$3 \cdot 10^{-4}$
Cu I 327,396	$9 \cdot 10^{-4}$
Mn II 257,610	$7 \cdot 10^{-5}$
Mo II 281,615	$1 \cdot 10^{-3}$
Ni I 341,476	$4 \cdot 10^{-4}$
P I 177,495	$2 \cdot 10^{-3}$
Si I 252,851	$3 \cdot 10^{-2}$
V II 310,230	$6 \cdot 10^{-5}$

Таблица 2. Результаты ИСП-АЭС анализа ГСО стали № 130-3 с искровым пробоотбором ($n = 5$; $P = 0,95$)

Аналитическая линия, нм	Содержание, % масс.	
	Аттестовано	Найдено
Cr II 205,560	0,321	$0,32 \pm 0,03$
Cu I 327,396	0,19	$0,23 \pm 0,02$
Mn II 257,610	0,224	$0,20 \pm 0,02$
Mo II 281,615	0,433	$0,39 \pm 0,02$
Ni I 341,476	1,64	$1,7 \pm 0,2$
P I 177,495	0,011	$0,009 \pm 0,002$
Si I 252,851	0,145	$0,13 \pm 0,02$
V II 310,230	0,27	$0,29 \pm 0,04$

с аттестованными, что подтверждает правильность ИСП-АЭС анализа с искровым пробоотбором.

Таким образом, оценены возможности установки искрового пробоотбора «Аспект» при анализе металлических образцов методом ИСП-АЭС. Изучено влияние параметров искрового разряда на характеристики кратеров на поверхности пробы, а также размер и количество образующихся частиц аэрозоля. Установлено, что увеличение частоты искрового разряда приводит к росту глубины кратера. При увеличении продолжительности импульсов возрастает диаметр кратера, но уменьшается его глубина. Выбраны параметры разряда, обеспечивающие представительство пробоотбора и высокую внутрилабораторную прецизионность анализа. Показано, что пределы обнаружения Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, Si, V при ИСП-АЭС анализе стали с искровым пробоотбором находятся в диапазоне $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-2}$ % масс. С использованием ГСО стали подтверждена правильность ИСП-АЭС анализа с искровым пробоотбором: найденные содержания аналитов согласуются с аттестованными значениями.

ЛИТЕРАТУРА

- Human H. G. C., Scott R. H., Oakes A. R., et al. The use of spark as a sampling-nebulising device for solid samples in atomic-absorption, atomic-fluorescence and inductively coupled plasma emission spectrometry / Analyst. 1976. Vol. 101. P. 265 – 271.
- Aziz A., Brokaert J. A. C., Laqua K., et al. A study of direct analysis of solid samples using spark ablation combined with excitation in an inductively coupled plasma / Spectrochim. Acta. Part B. 1984. Vol. 39. N 9 – 11. P. 1091 – 1103.
- Prell L. J., Koirtzmann S. R. Analytical performance and transport studies using spark sampling followed by ICP excitation with a sequential spectrometer / Appl. Spectrosc. 1988. Vol. 42. N 7. P. 1221 – 1228.
- Raeymaekers B., Van Espen P., Adams F., et al. A characterization of spark-produced aerosols by automated electron-probe microanalysis / Appl. Spectrosc. 1988. Vol. 42. N 1. P. 142 – 150.
- Marks J. Y., Fornwalt D. E., Yungk R. E. Application of a solid sampling device to the analysis of high temperature alloys by ICP-AES / Spectrochim. Acta. Part B. 1983. Vol. 38. N 1 – 2. P. 107 – 113.
- Hinds M. W., Kogan V. V. Determination of silicon in fine gold by solution and solid sample graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / J. Anal. At. Spectrom. 1994. Vol. 9. P. 451 – 455.
- Житенко Л. П., Талдонов Ю. В., Озерова Л. Е. и др. Определение примесей в золоте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и искровой абляцией / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 67. № 6. С. 22 – 24.
- Гаврилюков Н. Н., Самопляс В. Н., Мандрыгин В. В. Возможность применения ИСП-спектрометра с искровой абляцией на предприятиях черной металлургии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 6. С. 22 – 27.
- Гаврилюков Н. Н., Самопляс В. Н., Мандрыгин В. В. и др. Использование градуировки по растворам для ИСП-АЭС анализа металлических образцов с искровой абляцией / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 3. С. 3 – 11.
- Медведев Н. С., Гаврилюков Н. Н., Кукарин В. Ф. и др. Использование тандем-градуировки для анализа сталей и сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 7. С. 679 – 687.
- Медведев Н. С., Кукарин В. Ф., Сапрыкин А. И. Использование тандем-градуировки для прямого анализа меди методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) / Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 8. С. 755 – 763.

REFERENCES

1. Human H. G. C., Scott R. H., Oakes A. R., et al. The use of spark as a sampling-nebulising device for solid samples in atomic-absorption, atomic-fluorescence and inductively coupled plasma emission spectrometry / *Analyst*. 1976. Vol. 101. P. 265 – 271.
2. Aziz A., Brokaert J. A. C., Laqua K., et al. A study of direct analysis of solid samples using spark ablation combined with excitation in an inductively coupled plasma / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1984. Vol. 39. N 9 – 11. P. 1091 – 1103.
3. Prell L. J., Koirtzmann S. R. Analytical performance and transport studies using spark sampling followed by ICP excitation with a sequential spectrometer / *Appl. Spectrosc.* 1988. Vol. 42. N 7. P. 1221 – 1228.
4. Raeymaekers B., Van Espen P., Adams F., et al. A characterization of spark-produced aerosols by automated electron-probe microanalysis / *Appl. Spectrosc.* 1988. Vol. 42. N 1. P. 142 – 150.
5. Marks J. Y., Fornwalt D. E., Yungk R. E. Application of a solid sampling device to the analysis of high temperature alloys by ICP-AES / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1983. Vol. 38. N 1 – 2. P. 107 – 113.
6. Hinds M. W., Kogan V. V. Determination of silicon in fine gold by solution and solid sample graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. Vol. 9. P. 451 – 455.
7. Zhitenko L. P., Taldonov Yu. V., Ozerova L. E., et al. Opređenje primesei v zolote metodom atomno-émissionnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi i iskrovoy ablyatsiei [Determination of impurities in gold by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma and spark ablation] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2001. Vol. 67. N 6. P. 22 – 24 [in Russian].
8. Gavrilukov N. N., Samoplyas V. N., Mandrygin V. V. Vozmozhnosti primeneniya ISP spektrometra s iskrovoy ablyatsiei na predpriyatiyakh chernoi metallurgii [Potentiality of using ICP spectrometer with spark ablation of specimens at the enterprises of ferrous metallurgy] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2007. Vol. 73. N 6. P. 22 – 27 [in Russian].
9. Gavrilukov N. N., Samoplyas V. N., Mandrygin V. V., et al. Ispol'zovanie graduirovki po rastvoram dlya ISP-AES analiza metallicheskih obraztsov s iskrovoy ablyatsiei [The use of calibration solutions for ICP-AES analysis of metal samples with a spark ablation] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2006. Vol. 72. N 3. P. 3 – 11 [in Russian].
10. Medvedev N. S., Gavrilukov N. N., Kukarin V. F., et al. Use of tandem calibration for analyzing steels and alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *J. Anal. Chem.* 2013. Vol. 68. N 7. P. 616 – 624.
11. Medvedev N. S., Kukarin V. F., Saprykin A. I. Application of tandem calibration for the direct analysis of copper by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *J. Anal. Chem.* 2013. Vol. 68. N 8. P. 685 – 693.

УДК 543.423

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАКУУМНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД-ЭКСПЕРТ»

© И. Н. Куропятник¹*Статья поступила 8 ноября 2016 г.*

Изучены повторяемость и стабильность результатов определения различных химических элементов в сталях, выполненного с помощью вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт», для периодов времени от 10 мин до 3 мес. По результатам анализа градуировочных характеристик оценена правильность метода. Показано, что атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» позволяет определять легирующие элементы в сталях с относительной погрешностью от 1 до 2 %.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; сталь; многоканальный анализатор эмиссионных спектров; МАЭС.

Точное знание химического состава металлов и сплавов, из которых изготавливают детали различных устройств, необходимо для правильного ведения технологических процессов и достижения высокого качества производимой продукции. Атомно-эмиссионная спектрометрия нашла широкое применение как многоэлементный метод анализа металлов и сплавов, обладающий высокой чувствительностью и экспрессностью. Вакуумный атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» на основе многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС позволяет проводить количественный анализ металлов и сплавов, используя спектральные линии в области от 142 до 680 нм [1, 2].

Такие метрологические характеристики, как повторяемость и правильность, являются важнейшими параметрами для оценки достоверности результатов, полученных при измерениях с использованием данного оборудования [3].

В работе изучены повторяемость, стабильность и правильность результатов определения различных химических элементов в сталях, проведенного с помощью вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт».

Исследовали стандартные образцы (СО) УГ20, 1ФМ4, 118-2 и др. В качестве меры повторяемости использовали значение относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) для 10 параллельных определений каждого из выбранных элементов. Измерения проводили в течение приблизительно 10 мин непрерывной работы спектрометра. Характеристикой

¹ Конструкторско-технологический институт научного приборостроения СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
e-mail: ikuropyatnik@mail.ru