

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-77-81

МЕТОДОЛОГИЯ ВЫБОРА АЛГОРИТМОВ ОПТИМИЗАЦИИ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

© **Денис Евгеньевич Бабенков, Владимир Ильич Отмахов, Елена Васильевна Петрова, Юлия Алексеевна Повесьма, Юлия Евгеньевна Салосина**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия;
e-mail: denis_babenkov@list.ru

Статья поступила 25 сентября 2018 г. Поступила после доработки 10 октября 2018 г. Принята к публикации 25 ноября 2018 г.

Работа посвящена выбору алгоритмов оптимизации проведения дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа с МАЭС для создания методик количественного спектрального анализа различных объектов. Выбор алгоритмов проведен на примере геологических объектов с алюмосиликатной матрицей. Элементный состав геологических объектов подобного рода определяют в целях получения маркеров, изучения геохронологических процессов, а также прогнозирования и поиска месторождений полезных ископаемых.

Ключевые слова: методика спектрального анализа; геологические породы; дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия; методология; показатели качества измерений; носители.

METHODOLOGY OF SELECTING THE ALGORITHMS FOR OPTIMIZATION OF ARC SPECTRAL ANALYSIS

© **Denis E. Babenkov, Vladimir I. Otmakhov, Elena V. Petrova, Yuliya A. Povesma, Yuliya E. Salosina**

National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia, e-mail: denis_babenkov@list.ru

Received September 25, 2018. Revised October 10, 2018. Accepted November 25, 2018.

The goal of the study is the choice of algorithms for optimization of arc atomic emission spectral analysis with MAES to elaborate the techniques of quantitative spectral analysis of different objects. The choice of the algorithms is performed on an example of geologic objects with aluminosilicate matrix. Determination of the elemental composition of such geological objects is important for obtaining markers, studying geochronological processes, and searching for mineral deposits.

Keywords: techniques of spectral analysis; geological rocks; arc atomic emission spectroscopy; methodology; indicators of measurement quality; carriers.

Элементный состав геологических пород в настоящее время является одним из основных источников информации в геологии. На основе элементного состава могут быть рассчитаны значения множества геохимических индикаторов, которые позволяют судить о фациях, условиях их образования, климатической обстановке, литологических, гидрологических и иных процессах, которые происходили в ходе их образования [1]. Далее эта информация может быть применена для поиска полезных ископаемых, оценки продуктивности слоев и т.д. Для решения задачи определения элементного состава многокомпонентных твердофазных объектов, таких как керами-

ки, руды, сплавы и геологические породы, может быть успешно применен метод дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии (ДАЭС) с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС).

Условия анализа и аппаратура. Все эксперименты были проведены с использованием стандартного образца гранодиорита GSP-2, который анализировали с помощью спектрального комплекса производства компании «ВМК-Оптоэлектроника», включающего спектрометр «Гранд» с анализатором МАЭС и спектроаналитический генератор «Везувий-3» со штативом УШТ-4 [2 – 4]. Анализ проводили в следующих условиях: гра-

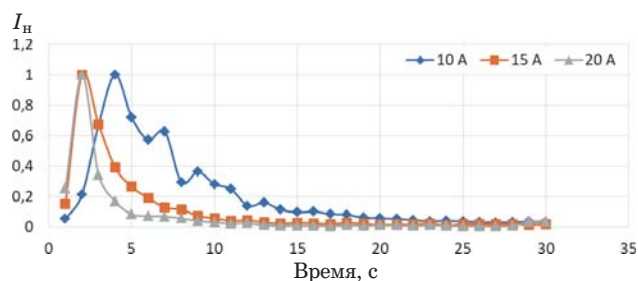


Рис. 1. Кривая «испарения – возбуждения» меди при разных силах тока

графитовые электроды «Искра» [5] с кратером $d = 4$ мм и $h = 4$ мм; противоэлектрод заточен на конус, межэлектродное расстояние — 2 мм, электрод с анализируемой пробой — анод; образец разбавляли графитовым порошком в 100 раз, масса навески $m = 15$ мг; постоянный ток $I = 10 - 20$ А, время экспозиции — 20 с; носитель вводили путем накапывания в электроды водно-спиртового (1:1) раствора, концентрация носителя в кратере электрода составляла 0,36 ммоль/г по катиону.

Результаты и обсуждение. При анализе методом ДАЭС с МАЭС наблюдаются существенное матричное влияние и нестабильность плазмы дугового разряда, которая связана, в первую очередь, с неоднородностью пробы, а также химическими и физическими превращениями, протекающими в кратере графитового электрода и плазме дугового разряда. Определенную погрешность также вносит геометрия столба дуги, точки возникновения пробоя и т.д. Поэтому при создании методик анализа проб со сложной матрицей необходимо учитывать факторы, влияющие на аналитический сигнал и метрологические показатели измерений, а также параметры анализа, которыми эти показатели можно контролировать.

Одним из основных источников погрешности в методе ДАЭС с МАЭС являются термохимические реакции, протекающие в электроде, которые могут оказывать существенное влияние на кинетику поступления атома в зону разряда и параметры плазмы дуги. Поэтому на **первом этапе** исследований проведено термодинамическое моделирование протекания тех или иных термохимических гетерофазных реакций, положенных в основу расчетов и построений диаграмм равновесных состояний, с использованием программного комплекса «Терра». Расчеты проводили на примере геологического стандартного образца гранодиорита GSP-2 с учетом его минерального состава и разбавления 1:100 в присутствии воздуха при атмосферном давлении в диапазоне температур от 300 до 3000 К с шагом в 100 К.

Полученная в ходе моделирования информация позволяет сделать первый шаг для определения оптимальных условий анализа. В первую очередь, важны данные о температуре, которая должна быть достигнута в кратере графитового электрода, чтобы определяемый элемент начал поступать в зону дугового разряда. Во-вторых, большое значение имеют термохимические реакции, протекающие в кратере графитового электрода при его разогреве. Химические превращения элемента в более тугоплавкие соединения приводят к его неравномерному поступлению в зону разряда, что сопровождается появлением дополнительных пиков на кинетических кривых «испарения-возбуждения» (рис. 1), и, как следствие, к ошибкам при количественном анализе.

На **втором этапе** исследований проводили анализ кривых «испарения-возбуждения», полученных при спектральном анализе модельной смеси, соответствующей стандартному образцу гранодиорита. Кривые «испарения-возбуждения» были интерпретированы с учетом рассчитанных диаграмм равновесия. При исследовании кинетики поступления атомов в зону разряда рассмотрены влияния различных носителей и силы тока. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что повышение температуры плазмы за счет увеличения силы тока или выбора носителя с меньшим потенциалом ионизации приводит к более быстрому разогреву вещества в кратере графитового электрода и уменьшению количества протекающих в нем физико-химических превращений, а также уменьшению времени пребывания атомов в зоне дугового разряда. Данный вывод иллюстрирует рис. 1 на примере меди, входящей в состав исследуемого образца.

На **третьем этапе** исследований проведено теоретическое моделирование формирования аналитических сигналов исследуемых элементов путем преобразования фундаментальных зависимостей, связанных с параметрами плазмы и потенциалами ионизации. Данное моделирование позволило определить оптимальные значения температуры и электронной плотности плазмы для получения максимального аналитического сигнала (рис. 2).

Проведенное моделирование позволило сделать вывод о том, что определение по всем атомным линиям предпочтительно проводить при высоких значениях электронной плотности плазмы. При этом элементы с потенциалами ионизации менее 6,5 эВ целесообразно либо определять по атомным линиям при температуре плазмы менее 6000 К, либо по ионным линиям при температуре выше 6000 К, поскольку доля ионизованных частиц в этом случае начинает превышать долю атомов. При определении по ионным линиям опти-

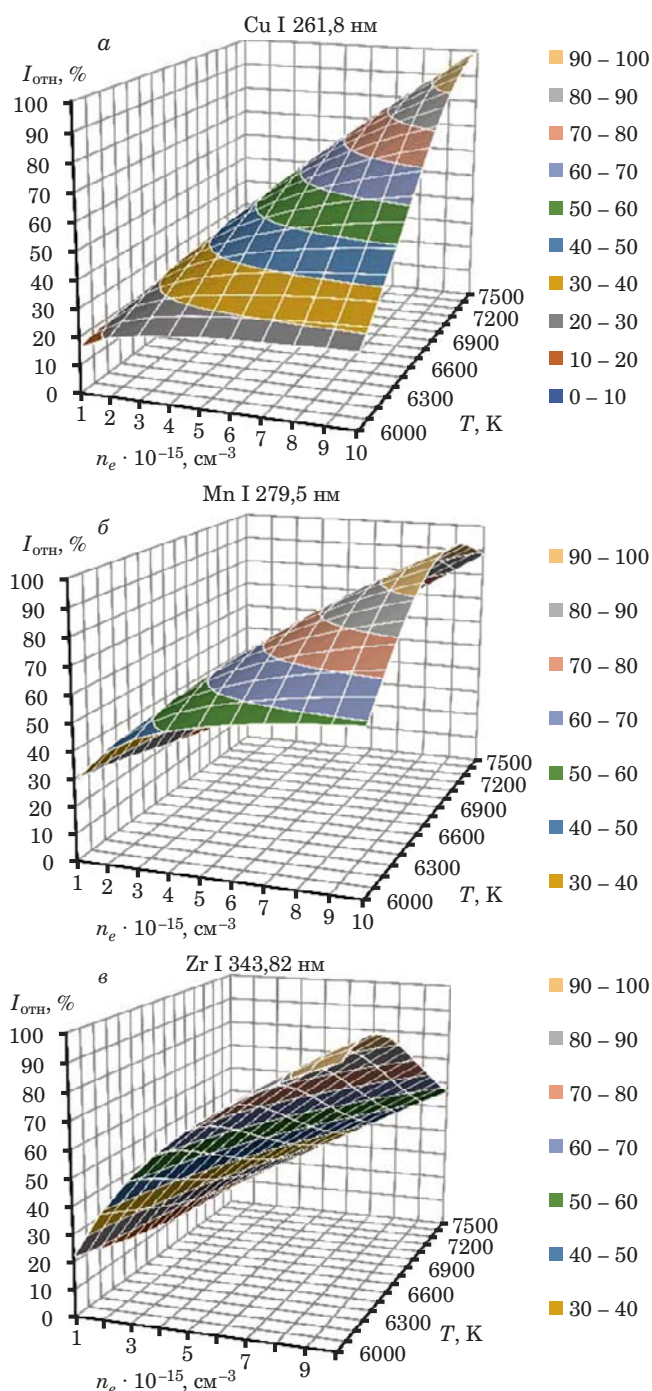


Рис. 2. Зависимость интенсивности атомных линий меди ($v_i = 7,73$ эВ) (а), марганца ($v_i = 7,43$ эВ) (б) и циркония ($v_i = 6,63$ эВ) (в) от температуры и электронной плотности плазмы

мальными условиями являются максимально высокая температура и минимальная электронная плотность плазмы (рис. 3).

С учетом предварительных теоретических расчетов на четвертом этапе экспериментально изучили влияние силы тока в источнике возбуждения и введения специальных легкоионизируемых добавок — носителей на температуру и электронную плотность плазмы, а также на от-

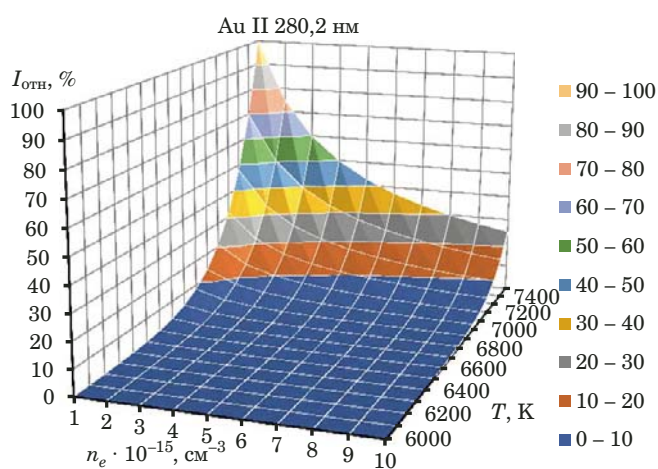


Рис. 3. Зависимость интенсивности ионной линии золота от температуры и электронной плотности плазмы

носительное время пребывания атомов в зоне разряда. Параметры плазмы и состояние атомов в дуговом разряде оценивали с помощью специально написанной программы «Плазма» для таких носителей, как LiCl, NaCl, CaCl₂, BaCl₂. Установлено, что увеличение силы тока с 10 до 20 А приводит к увеличению температуры плазмы на 300 К, тогда как введение носителя, например бария с концентрацией 5 % масс., приводит к уменьшению температуры плазмы на 300 К. В то же время при том же росте силы тока электронная плотность плазмы возрастает приблизительно в 1,5 раза, а введение носителя увеличивает ее в 1,5 – 2 раза в зависимости от силы тока. Таким образом, в сумме можно достичь шестикратного прироста электронной плотности. На основании полученных данных можно оценить один из наиболее важных показателей, определяющих аналитический сигнал — степень ионизации. Было показано, что для элементов с потенциалом ионизации в диапазоне от 7,0 до 8,0 эВ уменьшение степени ионизации с введением носителя может достигать 20 %: это соответствует приросту аналитического сигнала для атомной аналитической линии на 30 – 60 %. Для элементов, потенциалы ионизации которых либо меньше 7,0 эВ, либо больше 8,0 эВ, уменьшение степени ионизации незначимо. Известно также, что носители оказывают влияние и на другие параметры плазмы дугового разряда, такие как плотность дуги, радиус и, что не менее важно, время удержания атома в зоне разряда. Проведенное нами исследование показало, что введение носителя увеличивает относительное время пребывания атомов в зоне разряда для подавляющего большинства элементов. При этом наблюдаются следующие закономерности:

Показатели качества измерений при определении 0,01 % масс. элементов в модельном образце ($f_{\text{теор}} = 6,39$; $t_{\text{табл}} = 2,77$; $n = 5$; $P = 0,95$)

Элемент	Носитель — Na					Носитель — Ba				
	СКО	ОСКО	$\Delta_{\text{отн}}$	$F_{\text{расч}}$	$t_{\text{расч}}$	СКО	ОСКО	$\Delta_{\text{отн}}$	$F_{\text{расч}}$	$t_{\text{расч}}$
Ag	0,32	0,15	18	14,97	—	0,28	0,12	15	10,01	—
As	0,040	0,12	14	1,22	3,64	0,12	0,05	5,9	31,59	—
Cd	0,024	0,043	5,4	3,89	0,53	0,15	0,04	5,6	1,04	1,33
Ce	0,030	0,037	4,6	1,54	1,33	0,21	0,13	16	1,43	1,44
Cr	0,093	0,088	11	1,35	2,98	2,08	0,07	8,5	1,30	0,18
Cu	0,071	0,073	9,1	1,50	4,38	0,05	0,08	9,9	6,58	—
Dy	0,244	0,11	14	1,68	2,07	1,19	0,09	10	1,92	1,01
Er	0,20	0,12	16	1,44	2,59	0,36	0,14	17	2,16	0,81
Eu	0,37	0,18	23	5,25	0,07	0,92	0,07	9,2	1,79	1,66
Fe	0,18	0,083	10	4,15	4,47	0,31	0,07	8,6	2,54	0,93
Ga	0,20	0,095	12	10,54	—	0,76	0,07	8,7	2,08	0,12
Gd	0,22	0,098	12	1,55	1,16	0,59	0,12	15	1,34	1,30
Yb	0,46	0,13	17	2,10	1,30	3,07	0,09	12	1,22	1,82
La	0,25	0,062	7,7	3,01	0,90	1,97	0,13	16	1,24	1,34
Lu	0,09	0,026	4,2	1,07	2,62	1,94	0,11	14	1,75	0,56
Nd	0,80	0,12	15	3,59	1,39	2,27	0,12	15	9,98*	—
Ni	0,29	0,050	6,1	2,41	0,31	1,19	0,11	14	1,41	1,30
Pb	0,25	0,13	16	5,22	0,24	0,18	0,09	11	1,24	1,45
Sb	0,45	0,053	6,6	2,78	3,11	0,16	0,03	3,1	2,31	0,45
Sc	0,75	0,099	12	1,23	4,30	1,95	0,09	11	2,16	0,54
Sm	0,305	0,032	3,9	3,38	1,13	2,39	0,09	12	11,20*	—
Ta	0,85	0,083	10	7,92	—	0,13	0,14	18	5,99	0,92
Tb	1,07	0,18	15	1,87	1,61	0,76	0,13	16	1,53	1,65
Te	1,16	0,11	14	1,80	1,29	0,22	0,08	10	9,20	—
Tm	1,5	0,12	15	1,65	2,48	4,08	0,11	13	1,36	1,41
U	0,80	0,047	5,8	2,06	4,71	1,00	0,07	9,1	4,63	0,23
V	1,4	0,078	9,6	2,32	1,87	2,49	0,05	6,8	1,96	0,07
Y	0,57	0,031	3,9	1,84	1,49	4,15	0,12	15	1,45	1,32
Zn	0,84	0,041	5,1	10,26	—	0,26	0,11	13	1,11	0,44
Zr	1,7	0,065	8,0	1,71	0,77	1,46	0,05	6,6	3,60	0,31
Co	1,8	0,069	8,6	1,48	3,21	0,55	0,10	12	1,56	3,61

* $F_{\text{теор}} = 5,19$ ($n_1 = 5$; $n_2 = 4$; $P = 0,95$).

а) чем больше атомная масса носителя, тем больше относительное время пребывания атомов в зоне разряда;

б) для ряда элементов наблюдается уменьшение времени пребывания атомов в зоне разряда с добавлением носителя.

Чтобы оценить влияние исследуемых параметров на формирование аналитического сигнала, оценили интенсивность различных аналитических линий в зависимости от используемого носителя: в соответствии с полученными зависимостями введение носителя в ряде случаев увеличивает, в других случаях — уменьшает аналити-

ческий сигнал, а в некоторых случаях не влияет на его значение. Установлено, что увеличение аналитических сигналов чаще всего наблюдается при использовании в качестве носителя бария, вводимого в виде BaCl_2 . Проведенные расчеты значений параметров плазмы (температура и электронная плотность) при использовании бария дают близкие результаты с традиционно применяемым носителем — натрием, но за счет пятикратно большей массы атома бария значительно увеличивается время пребывания атомов определяемых элементов в зоне разряда. Данное преимущество позволяет снизить пределы обна-

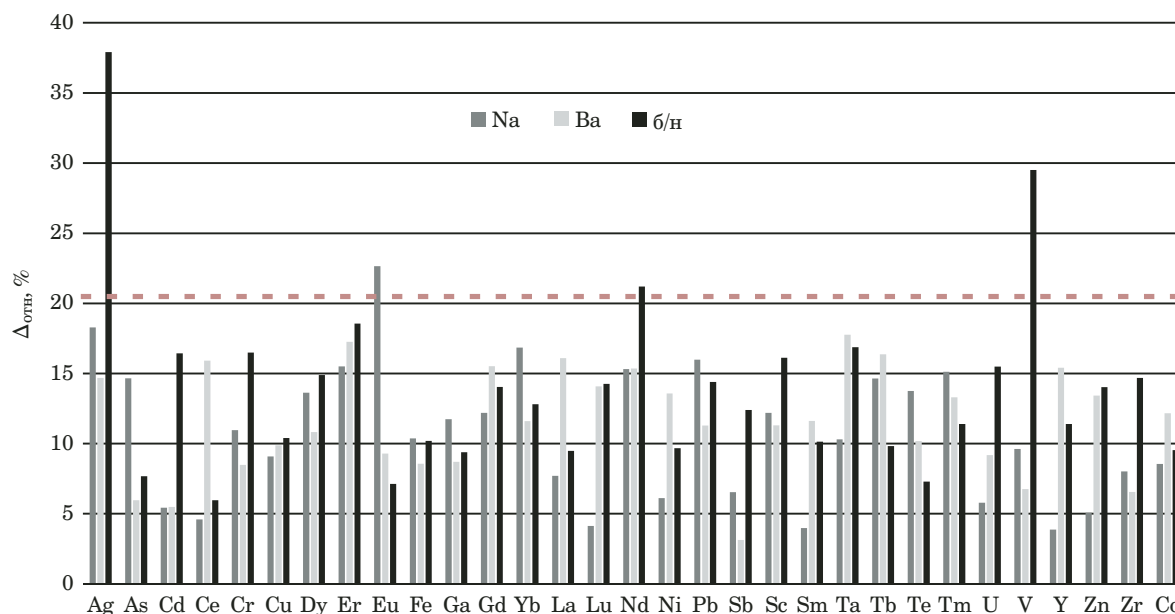


Рис. 4. Случайная составляющая погрешности при определении элементов с использованием носителя и без него

ружения на полпорядка и улучшить метрологические характеристики определения ряда элементов.

Последний **пятый этап** исследований заключался в метрологической оценке показателей качества измерений, проведенной с учетом теоретических и экспериментальных подходов и алгоритмов. Показатели качества измерений рассчитывали в соответствии со стандартом РМГ 61 – 2010 [6] с использованием модельных смесей образцов с алюмосиликатной матрицей. Установлено, что лучшими носителями с точки зрения метрологических характеристик являются соли натрия и бария. Систематическая составляющая погрешности, определенная методом варьирования навески, в обоих случаях оказалась незначимой на фоне случайной составляющей (см. таблицу). Однако наилучшие результаты по определению относительной неопределенности все-таки наблюдались при использовании в качестве носителя солей бария, что прежде всего, на наш взгляд, связано с процессами массопереноса (рис. 4).

Таким образом, предлагаемые алгоритмы оптимизации условий проведения спектрального анализа могут быть положены в основу создания любых методик для широкого класса объектов. Реализация данных алгоритмов позволит создавать конкурентноспособные методики с высокими показателями качества измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юдович Я. Э. Проблемы геохимической диагностики фаций седиментогенеза: материалы к Школе-семинару (Томск, 20 – 27 ноября 2007 г.). — Томск: Дельтаплан, 2007. — 188 с.

2. Лабусов В. А. Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 12 – 21.
3. Отмахов В. И. Методологические особенности создания методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 3. С. 245 – 249.
4. Отмахов В. И., Петрова Е. В. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 82 – 85.
5. ТУ 3497-001-51046676–2008. Электроды графитовые «Искра» для эмиссионного спектрального анализа. — М.: ЗАО «Карботек», 2008.
6. РМГ 61–2010. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартиформ, 2012. — 58 с.

REFERENCES

1. Yudovich Ya. E. Problems facies sedimentation geochemical diagnostic: materialy k Shkole-seminaru (Tomsk, 2007 November 20 – 27). — Tomsk: Deltaplan, 2007. — 188 p. [in Russian].
2. Labusov V. A. Devices and systems for atomic emission spectroscopy produced by “VMK-Optoelektronika”: state-of-the-art / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 12 – 21 [in Russian].
3. Otmakhov V. I. Methodological features of creation of atomic-emission techniques for various objects / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 3. P. 245 – 249 [in Russian].
4. Otmakhov V. I., Petrova E. V. Optimization of conditions for atomic-emission spectral analysis of graphite-based powder samples of complex composition / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 82 – 85 [in Russian].
5. TU 3497-001-51046676–2008. Graphite electrodes “Iskra” for emission spectral analysis. — Moscow: ZAO “Karbotech”, 2008 [in Russian].
6. RMG 61–2010. State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2012. — 58 p. [in Russian].