

УДК:543.422.8

## ФОРМИРОВАНИЕ И ВЫДЕЛЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ АВИАЦИОННЫХ МАСЕЛ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ

© В. Г. Дроков<sup>1</sup>, В. В. Дроков<sup>1</sup>, А. Д. Казмиров<sup>1</sup>,  
А. В. Сеницкая<sup>2</sup>, А. Ю. Ходунаев<sup>1</sup>

*Статья поступила 5 июля 2016 г.*

Изучены формирование и выделение аналитического сигнала при исследовании авиационных масел атомно-эмиссионным сцинтилляционным методом. Показано, что сцинтилляционный аналитический сигнал может представлять собой сумму двух случайных сигналов: фонового и импульсного, несущих информацию о содержании как примесей (металлоорганической и находящейся в субмикронных частицах размером менее 2 мкм), так и частиц изнашивания (>2 мкм). Предложен способ выделения фонового и импульсного сигналов при сцинтилляционных измерениях, при котором надежность получаемых данных по содержанию металлической примеси повышается.

**Ключевые слова:** сцинтилляционный анализ; импульсный сигнал; фоновый сигнал; динамическая дискриминация; частицы изнашивания; металлоорганическая примесь; субмикронные частицы; трибодиагностика авиационных двигателей.

Атомно-эмиссионный сцинтилляционный способ спектрального анализа основан на введении пробы с

<sup>1</sup> НИИ прикладной физики Иркутского государственного университета, г. Иркутск, Россия; e-mail: dtech@api.isu.ru

<sup>2</sup> Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия.

анализируемым элементом в виде отдельных металлических частиц в источник возбуждения спектров и регистрации, возникающих от частиц импульсов излучения. При этом регистрируют импульсы, амплитуда которых превышает некий заданный уровень, что позво-

ляет исключить ложные импульсы, вызванные аппаратным шумом.

Данный подход развивался в течение почти 40 лет [1–3]. Однако он не учитывает зависимость между размером частицы и сцинтилляционным сигналом [1].

Разработанный СВЧ-плазмотрон циклонного типа [4] при анализе проб масел на металлическую примесь позволяет учесть связь между сигналом и размером частиц (до 80 мкм) и использовать в качестве аналитического параметра величину импульсного сигнала, что улучшает метрологические характеристики метода.

При сцинтилляционных измерениях необходимо выполнение так называемого «принципа сцинтилляции», заключающегося в том, что скорость подачи пробы в плазменный источник возбуждения спектров должна быть такой, чтобы в каждый момент времени в нем находилось не более одной металлической частицы. В этом случае возможна регистрация аналитического сигнала (сцинтилляция) от каждой отдельной частицы.

В пробах размеры частиц примеси имеют, как правило, логнормальное распределение, и типично, когда сигналы от мелких (субмикронных, менее 2 мкм [5]) частиц налагаются друг на друга (т.е. в источник спектров одновременно поступают несколько мелких частиц), что приводит к поднятию фона аналитического сигнала, а крупные частицы на этом фоне дают заметные импульсы. Это относится как к сцинтилляционному анализу порошковых проб на благородные металлы, так и к анализу жидких проб (например, смазочных масел), в которых металлическая примесь может находиться одновременно в виде металлоорганической примеси, субмикронных (менее 2 мкм) и отдельных крупных (более 2 мкм) частиц.

Поскольку проба подается в источник в распыленном виде, то в случае равномерно распределенной примеси (металл в анализируемой пробе находится в виде истинного раствора — металлоорганической примеси) каждую каплю при подаче жидкой пробы (либо твердую частицу при подаче порошковой пробы) можно рассматривать как отдельную частицу, содержащую определяемый элемент. Тогда при любой скорости подачи в источнике спектров будет одновременно находиться большое количество анализируемых частиц.

Таким образом, при сцинтилляционном анализе аналитический сигнал может формироваться большим количеством импульсов, случайных во времени и имеющих следующее распределение по амплитуде и длительности:

$$S(t) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i(t), \quad (1)$$

где  $a_i(t)$  — амплитуда сигнала от каждой частицы (включая и равномерно распределенную примесь).

Цель работы — разработка схемы выделения сигналов от субмикронных (металлоорганическая примесь) и крупных (более 2 мкм) частиц. При этом сцинтилляционный сигнал рассматривается как сумма двух случайных формируемых частицами составляющих.

Рассмотрим случай подачи распыленной пробы масла в источник возбуждения спектров, содержащей металлическую примесь в виде раствора (равномерное распределение). Пусть распылитель генерирует в среднем  $N$  частиц в единицу времени. Сцинтилляционный сигнал в этом случае формируется большим количеством импульсов различной амплитуды и одинаковой формы. Время появления импульсов — случайная величина с равномерным распределением. Тогда выражение для сигнала можно записать в следующем виде:

$$S(t) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i v(t - t_i), \quad (2)$$

где  $a_i$  и  $v(t)$  — амплитуда (зависит от размера капель) и форма (одна для всех капель) импульса;  $t_i$  — последовательность случайных моментов времени появления импульса (пуассоновский процесс со средней скоростью отсчетов  $N$ ).

Поскольку импульсы непрерывно перекрываются, то данный случайный процесс можно аппроксимировать гауссовским распределением с характеристиками

$$MS(t) = \xi + NMa_i \int_{-\infty}^{\infty} v(t) dt, \quad (3)$$

$$MS^2(t) = \xi^2 + NMa_i^2 \int_{-\infty}^{\infty} v^2(t) dt, \quad (4)$$

где  $MS(t)$  — средняя величина сигнала;  $MS^2(t)$  — дисперсия.

В рассматриваемом случае средняя величина сигнала не зависит от времени, пропорциональна количеству генерируемых капель и количеству примеси металла в них. Дисперсия также не зависит от времени и будет тем больше, чем больше средний размер генерируемых капель ( $Ma_i^2$ ).

Поскольку гауссовский случайный процесс эргодичен, то выражение (3) можно переписать:

$$\bar{S} = \frac{1}{T_e} \int_0^{T_e} S(t) dt = MS(t) = Nam = \beta C, \quad (5)$$

где  $\bar{S}$  — среднее значение сигнала за экспозицию;  $\bar{m}$  — средняя масса капли;  $C$  — содержание равномерно распределенной примеси ( $C \approx N\bar{m}$ ).

Получили, что среднее значение аналитического сигнала за экспозицию пропорционально содержанию равномерно распределенной примеси.

Дисперсия сигнала в выражении (4) зависит от содержания равномерно распределенной примеси и среднего размера генерируемых капель. При анализе растворов соотношение (4) показывает, что чем меньше размер генерируемых капель, тем меньше дисперсия аналитического сигнала.

В случае малого количества частиц (вероятность совместного попадания двух из них в источник возбуждения спектров приближается к нулю — дискретная примесь) можно выделить промежутки времени, когда имеется всего один импульс (или ни одного), т.е. сигнал равен нулю. При этом площадь каждого импульса будет содержать информацию об испарившейся массе. Выражение для сигнала имеет вид

$$S(t) = \sum_{k=0}^n I_k(t), \quad (6)$$

где  $n$  — количество частиц в пробе;  $I_k(t)$  — импульс от  $k$ -й частицы.

Чаще имеет место промежуточный случай, когда сигналы от субмикронных частиц (присутствуют в пробе в большом количестве) перекрываются и дают поднятие фона аналитического сигнала, неотличимое от повышения, вызванного растворенной примесью.

В общем случае выражение (2) для сцинтилляционного сигнала можно записать в виде

$$S(t) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i v(t-t_i) + \sum_{k=0}^n I_k(t) + S_m(t). \quad (7)$$

Первое слагаемое описывает сигнал, формируемый равномерно распределенной примесью, второе — сигнал от дискретной примеси, а третье характеризует шумовую составляющую (шумы аппаратуры), представляющую собой гауссовский процесс (характеризуется своими средним значением и дисперсией), приводящий к общему поднятию фона.

В случае когда сигналы от частиц примеси перекрываются, принцип сцинтилляции не выполняется, поэтому частицы также формируют гауссовский случайный процесс.

Второе слагаемое в выражении (7) можно представить в виде

$$S_p(t) = \sum_{k=0}^{n_1} I_k(t) + \sum_{k=0}^{n_2} I_k(t), \quad (8)$$

где  $\sum_{k=0}^{n_1} I_k(t)$  и  $\sum_{k=0}^{n_2} I_k(t)$  — мелкие перекрывающиеся и отдельные не перекрывающиеся импульсы.

В конечном виде выражение для сцинтилляционного сигнала можно записать в виде суммы гауссовского и импульсного случайных процессов:

$$S(t) = S_G(t) + S_I(t). \quad (9)$$

Для гауссовского случайного процесса, формируемого шумовым фоновым сигналом (шумы плазмы и регистрирующей аппаратуры) и сигналами от равномерно распределенной примеси и мелких частиц, имеем

$$S_G(t) = S_m(t) + \sum_{i=1}^{\infty} a_i v(t-t_i) + \sum_{k=0}^n I_k(t). \quad (10)$$

Среднее его значение за время экспозиции  $T_e$  определяется выражением

$$\bar{S}_G = \frac{1}{T_e} \int_0^{T_e} S_G(t) dt = a_m + bC_L + cC_p, \quad (11)$$

здесь  $C_L$  и  $C_p$  — содержание равномерно распределенной и дискретной (находящейся в мелких субмикронных частицах примесей).

Для импульсного случайного процесса, выделение которого и составляет основную задачу сцинтилляционной регистрации, можно записать

$$S_I(t) = \sum_{k=0}^{n_2} I_k(t). \quad (12)$$

Отметим дополнительные факторы, влияющие на характеристики сцинтилляционного сигнала: нестабильная работа распылителя (среднее количество генерируемых капель может меняться со временем); флуктуации параметров источника возбуждения спектров. Их действия приводят к тому, что фоновое значение сцинтилляционного сигнала может медленно меняться со временем. С формальной точки зрения это эквивалентно появлению импульсного сигнала малой амплитуды и большой длительности. Однако эту составляющую, описываемую выражением (12), необходимо исключать из импульсного сигнала.

Итак, сцинтилляционный сигнал в общем виде — сумма двух случайных сигналов: фонового (характеризуется малыми шумовыми амплитудами, медленным и плавным изменением среднего значения со временем, может нести информацию о металле, растворенном или (и) находящимся в субмикронных частицах) и импульсного (отдельные не перекрывающиеся импульсы с большой амплитудой, несущие информацию о крупных частицах изнашивания).

На рис. 1 приведены налагающиеся сцинтилляционный и фоновый сигналы и результат их разделения согласно выражению (9).

Алгоритм динамической дискриминации (разделения сигналов) следующий. Задаем некоторый начальный уровень дискриминации и время установления фонового значения сигнала. Если на фоновом сигнале присутствует импульс (его амплитуда превышает текущий уровень дискриминации), то дискриминатор «обрезает» амплитуду до уровня дискриминации. Затем определяем новое текущее значение фоно-

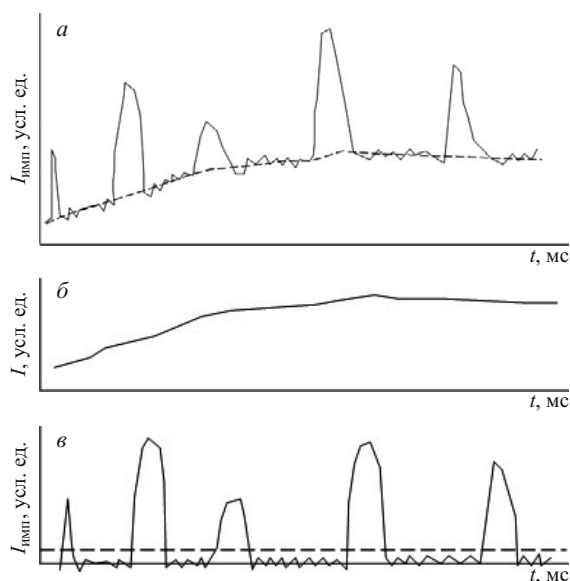


Рис. 1. Исходный (а) и выделенные фоновый (б) и импульсный (в) сигналы

вого сигнала с соответствующей корректировкой уровня дискриминации. После окончания импульса определяем фоновый сигнал (усреднением исходного сигнала).

При таком подходе существует возможность задания максимальной длительности дискриминируемого импульса. Если дискриминация продолжается достаточно долго, то это может означать, что в данном случае регистрируется не импульсный сигнал, а повышенное значение фона из-за неравномерной работы распылителя или иных причин. Другими словами, возможна дискриминация импульсного сигнала не только по амплитуде, но и длительности. Вместе с тем реальные сцинтилляционные импульсы имеют достаточно узкий интервал длительностей (1 – 10 мс), что связано со спецификой формирования аналитического сигнала в плазменном источнике. Это позволяет более

Таблица 1. Результаты сравнительных измерений содержаний Fe и Cu ( $\text{млн}^{-1}$ ) в пробах масла разными методами

Элемент	Атомно-эмиссионный сцинтилляционный			Атомно-абсорбционный
	Содержание в субмелко-дисперсной форме	Содержание в частицах изнашивания (более 2 мкм)	$\Sigma$	
Fe	2,15/2,25	0,8/3,0	2,95/5,25	3,05/6,07
Cu	0,04/1,37	0,01/1,12	0,05/2,49	0,06/2,25

Таблица 2. Погрешность измерений атомно-эмиссионным сцинтилляционным методом ( $\text{млн}^{-1}$ )

Элемент	Субмелко-дисперсная форма	Частицы изнашивания (более 2 мкм)	$\Sigma$
Fe	$\pm 0,3$	$\pm(0,36 + 0,33C_x)$	$\pm(0,06 + 0,33C_x)$
Cu	$\pm 0,2$	$\pm(0,22 + 0,33C_x)$	$\pm(0,02 + 0,33C_x)$

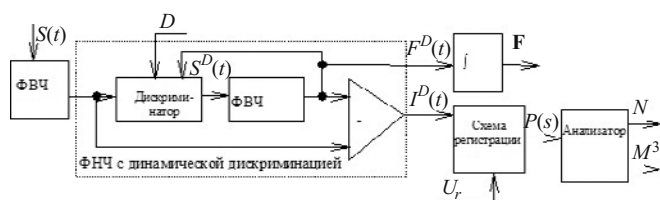


Рис. 2. Функциональная схема одновременной регистрации фоновых и импульсных сигналов с использованием динамической дискриминационной фильтрации

точно выбирать величину уровня динамической дискриминации и проводить фактически селективную дискриминацию импульсов. Кроме того, динамическая дискриминация дает возможность анализировать пробы, в которых форма нахождения металлической примеси не влияет на определяемую величину содержания.

Разделение исходного сигнала на фоновую и импульсную составляющие дает два аналитических параметра. Первый — средняя за экспозицию амплитуда фонового сигнала

$$\bar{F} = \frac{1}{T_e} \int_0^{T_e} F^D(t) dt \quad (13)$$

характеризует содержание равномерно растворенной примеси и (или) субмикронных частиц, второй — параметр  $S(t)$  — пропорционален содержанию примеси, находящейся в дискретном состоянии, т.е. в виде частиц, сигнал от которых превышает фоновый сигнал (см. выражение (6)).

Функциональная схема одновременной регистрации фоновых и импульсных сигналов приведена на рис. 2.

В схему дополнительно введен фильтр высоких частот для подавления шумовой составляющей сцинтилляционного сигнала. Это сделано для большей устойчивости процесса динамической дискриминации и выделения одиночных импульсов из импульсного сигнала.

Уровни дискриминации  $D$  и регистрации  $U_r$  настраиваются таким образом, чтобы от пробы, не содержащей дискретную примесь, не регистрировалось ни одного импульса. В качестве такой пробы могут использоваться образцы, в которых исследуемый элемент присутствует, например, в виде растворенного металлоорганического комплекса [7].

Техническое состояние узлов трения газотурбинных двигателей оценивали, анализируя пробы авиационных масел. В зависимости от типа развития дефекта соотношение содержаний металла в субмелко-дисперсной форме и частицах изнашивания в пробах может меняться в значительных пределах.

Предел сцинтилляционного обнаружения составляет 2 – 3 мкм [6]. Это означает, что от частиц меньшего размера распознается только интегральная часть

сигнала, а от крупных (более 2 мкм) — импульсный и сцинтилляционный сигналы.

В табл. 1 приведены данные по содержанию Fe и Cu, полученные атомно-эмиссионным сцинтилляционным и контрольным атомно-абсорбционным методами (в числителе — проба масла с дефектного двигателя, в знаменателе — с исправного). В табл. 2 — погрешности атомно-эмиссионного сцинтилляционного метода при измерении содержания металлов в субмелкодисперсной форме и в частицах изнашивания ( $C_x$  — содержание элемента) [8].

Видно, что данные атомно-абсорбционных и сцинтилляционных измерений в пределах погрешности совпадают для обоих двигателей. Это означает, что при использовании предложенной схемы одновременной регистрации фонового и импульсного сигналов полученные результаты сцинтилляционных измерений не зависят от формы нахождения металлической примеси.

Таким образом, динамическая дискриминационная фильтрация позволяет более корректно по сравнению с традиционными методиками разделять сцинтилляционный сигнал на фоновую и импульсную составляющие, а одновременная их регистрация — анализировать пробы, в которых примесь находится как в растворенном, так и дискретном виде.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Крестьянинов А. Г., Райхбаум Я. Д., Корецкая А. Д., Маркова Н. М.** Применение плазматрона при сцинтилляционном методе анализа золота в рудах / В сб.: Применение плазматрона в спектроскопии. — Фрунзе: Илим, 1970. С. 174 – 179.
2. **Прокопчук С. И.** Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. — Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. — 64 с.
3. **Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Васильева И. Е.** Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным расширением / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(2). С. 24 – 33.
4. Пат. № 2082284 РФ, МПК<sup>6</sup> H05 B7/18, H05 H1/46, H01 J37/32. СВЧ-плазматрон циклонного типа / Дроков В. Г., Казмиров А. Д., Алхимов А. Б.; заявитель и патентообладатель НИИ прикладной физики Иркутского государственного университета. — № 94044979; заявл. 27.12.1994; опубл. 20.06.97. Бюл. 1997. № 17.
5. **Дроков В. Г.** Повышение достоверности результатов диагностирования газотурбинных двигателей сцинтилляционным методом с целью снижения рисков возникновения чрезвычайных ситуаций при эксплуатации воздушных судов. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. — Иркутск, 2009. — 42 с.
6. **Алхимов А. Б., Дроков В. Г., Казмиров А. Д., Морозов В. Н., Тупицын М. В.** Передаточная функция СВЧ плазматрона, как источника сцинтилляционных сигналов / Аналитическая химия. 1996. Т. 51. № 7. С. 1 – 6.
7. Металлоорганические стандарты, продукты для металлоорганического анализа. <http://www.ecaservice.ru/manufacturer/conostan/standarts> (дата обращения: 14.02.2017).
8. Свидетельство об утверждении типа средств измерений № 63023. Анализаторы сцинтилляционные САМ-ДТ-01-2. — М.: Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии, 2016. — 4 с.

## REFERENCES

1. **Krest'yaninov A. G., Raikbaum Ya. D., Koretskaya A. D., Markova N. M.** Using plasmatron in scintillation method of gold analysis in ores / Application of a plasma torch in spectroscopy. — Frunze: Ilim, 1970. P. 174 – 179 [in Russian].
2. **Prokopchuk S. I.** Scintillation spectral analysis in geology. — Irkutsk: Izd. Institut geokhimii SO RAN, 1994. — 64 p. [in Russian].
3. **Shabanova E. V., Bus'ko A. E., Vasil'eva I. E.** Arch scintillation atom emission analysis of powder samples when using multichannel analyzer of atom emission spectra / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. V. 78. N 1(2). P. 24 – 33 [in Russian].
4. RF Pat. N 2082284, MPK<sup>6</sup> H05 B7/18, H05 H1/46, H01 J37/32. Microwave cyclone-type plasmatron / Drovok V. G., Kazmirov A. D., Alkhimov A. B.; applier and owner NII prikladnoi fiziki Irkutskogo gosudarstvennogo universiteta. — N 94044979; appl. 27.12.1994; publ. 20.06.97. Byull. Otkryt. Izobret. 1997. N 17 [in Russian].
5. **Drovok V. G.** Increasing reliability of results of gas-turbine engines diagnostics by scintillation method to decrease risks of emergency situation appearance during aircraft exploitation. Author's abstract of doctoral thesis. — Irkutsk, 2009. — 42 p. [in Russian].
6. **Alkhimov A. B., Drovok V. G., Kazmirov A. D., Morozov V. N., Tupitsyn M. V.** The transfer function of the microwave plasma generator as a source of scintillation signals / Analit. Khimiya. 1996. V. 51. N 7. P. 1 – 6 [in Russian].
7. Organometallic standards, products for the analysis of organometallic. <http://www.ecaservice.ru/manufacturer/conostan/standarts> (accessed: 14.02.2017) [in Russian].
8. Certificate of approval of the type of measuring instruments N 63023. Scintillation analyzers SAM-DT-01-2. — Moscow.: Federal'noe agentstvo po tekhnicheskomu regulirovaniyu i metrologii, 2016. — 4 p. [in Russian].