

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 1 ч. II 2019
Том 85

Основан в январе 1932 г.

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ФИЗИЧЕСКИМ, МАТЕМАТИЧЕСКИМ И МЕХАНИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ, А ТАКЖЕ СЕРТИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ

СОДЕРЖАНИЕ

МНОГОКАНАЛЬНЫЕ АНАЛИЗАТОРЫ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ МАЭС

Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Проблемы стандартизации методов химического анализа в металлургии	5
Пупышев А. А. Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе	15
Лисиенко М. Д., Климова Н. А. Опыт применения комплексов для атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС в аккредитованной лаборатории . . .	33
Шевелев Г. А., Василенко Л. И., Каменская Э. Н., Турмагамбетов Т. С., Каменский Н. Г., Поярель А. А., Айбеков К. Д. Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана	38
Шевелев Г. А., Василенко Л. И., Пахорукова О. М., Кошелева О. Н., Турмагамбетов Т. С., Каменская Э. Н., Каменский Н. Г., Дзюба А. А. Эмиссионное определение фтора с использованием комплекса «Гранд-Поток» с введением пробы в дуговой разряд способом просыпки – вдувания	45
Гусельникова Т. Я., Цыганкова А. Р., Сапрыкин А. И. Атомно-эмиссионный спектральный анализ диоксида германия с предварительным концентрированием примесей	50
Домбровская М. А., Лисиенко Д. Г., Шафар О. Ю. Определение гафния в циркониевых материалах	56
Отмахов В. И., Рабцевич Е. С., Петрова Е. В., Шилова И. В., Шелег Е. С., Бабенков Д. Е. Элементный анализ лекарственных растений Сибири методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров	60
Савинов С. С., Анисимов А. А., Зверьков Н. А., Разживин А. В., Дробышев А. И. Определение элементов в слюне человека методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с использованием МАЭС	67
Отмахов В. И., Саркисов Ю. С., Павлова А. Н., Обухова А. В. Периодические зависимости распределения химических элементов в зольном остатке волос человека	73
Бабенков Д. Е., Отмахов В. И., Петрова Е. В., Повесья Ю. А., Салосина Ю. Е. Методология выбора алгоритмов оптимизации условий проведения дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа	77
Пелипасов О. В., Лохтин Р. А., Лабузов В. А., Пелевина Н. Г. Аналитические возможности спектрометра «Гранд» при анализе растворов с использованием индуктивно-связанной плазмы	82
Шевелев Г. А., Василенко Л. И., Каменская Э. Н., Турмагамбетов Т. С., Пахорукова О. М., Кошелева О. Н., Каменский Н. Г. О возможности анализа растворов и водных аэрозолей с использованием комплекса «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС . .	86
Пелипасов О. В., Путьмаков А. Н. Анализ моторных масел с использованием спектрометра «Экспресс» и источника микроволновой плазмы	91
Бабин С. А., Селюнин Д. О., Лабузов В. А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000	96
Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петрович Д. В., Семёнов З. В., Панкратов С. В., Ващенко П. В. Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом»	103
Ващенко П. В., Лабузов В. А., Гаранин В. Г., Борисов А. В. Расширение диапазона определяемых содержаний элементов за счет использования линий с самопоглощением .	112
Зарубин И. А., Лабузов В. А., Бабин С. А. Характеристики малогабаритных спектрометров с дифракционными решетками разных типов	117
Ващенко П. В., Болдова С. С., Лабузов В. А. Высокоскоростной спектральный пирометр на основе спектрометра «Колибри-2»	122
Лисиенко Д. Г., Домбровская М. А., Кубрина Е. Д. Подготовка специалистов в области спектрального анализа в физико-технологическом институте УрФУ	126
Студенок В. В., Кремлева О. Н. Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения количественного анализа	130
Куropyтчик И. Н. Стабильность результатов определения элементного состава сталей во времени при использовании вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт»	135
Заксас Н. П., Веряскин А. Ф. Двухструйная дуговая плазма: матричные влияния и способы их подавления	139
Черевко А. С., Морозова А. А. К вопросу о нарушении локального термодинамического равновесия в плазменной струе дугового аргонового двухструйного плазматрона . . .	145

Адрес редакции:

119334 Москва, Ленинский пр-т, 49,
ИМЕТ им. А. А. Байкова,
редакция журнала
“Заводская лаборатория.
Диагностика материалов”.

Тел./факс: (499) 135-62-75,
тел.: (499) 135-96-56
e-mail: zavlabor@imet.ac.ru
http://www.zldm.ru

Журнал включен в список изданий,
рекомендованных ВАК
при защите кандидатских
и докторских диссертаций.

© ООО Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», «Заводская
лаборатория. Диагностика материалов», 2019

Перепечатка материалов журнала
«Заводская лаборатория. Диагностика
материалов» допускается только
с письменного разрешения редакции.
При цитировании ссылка обязательна.



Логотип “Заводская лаборатория. Диагностика
материалов®” является зарегистрированной тор-
говой маркой ООО “ТЕСТ-ЗЛ”. Все права охраня-
ются законом.

Редакционная коллегия:

Главный редактор

акад. РАН

Ю. А. КАРПОВ,

чл.-корр. РАН

С. М. БАРИНОВ,

Ф. БЕРТО (Норвегия),

докт. физ.-мат. наук

В. Т. БУБЛИК,

чл.-корр. РАН

К. В. ГРИГОРОВИЧ,

акад. РАН

А. Г. ДЕДОВ,

проф.

В. А. ЖУКОВА (Испания),

акад. РАН

Ю. А. ЗОЛОТОВ,

докт. техн. наук

Л. К. ИСАЕВ,

проф.

С. Г. КАЗАРЯН (Великобритания),

проф.

Д. А. КАЦКОВ (ЮАР),

акад. РАН

В. В. КЛЮЕВ,

Д. К. КОЖАК (Хорватия),

И. И. КУСЕЛЬМАН (Израиль),

докт. техн. наук

Ю. Г. МАТВИЕНКО,

докт. техн. наук

В. М. МАТЮНИН,

чл.-корр. РАН

Н. А. МАХУТОВ,

докт. техн. наук

Е. М. МОРОЗОВ,

проф.

Д. Н. МУРАВЬЕВ (Испания),

чл.-корр. РАН

Д. А. НОВИКОВ,

зам. главного редактора

М. Е. НОСОВА,

докт. техн. наук

А. И. ОРЛОВ,

М. Г. ПЛОТНИЦКАЯ,

чл.-корр. РАН

О. А. ШПИГУН

Журнал зарегистрирован

в Комитете по печати РФ:

№ 016226 от 18.06.97 г.

Лицензия на издательскую

деятельность № 065155

от 06.05.97 г.

Отпечатано в типографии

издательства “Фолиум”

127411, Москва,

Дмитровское ш., 157, стр. 6.

Тел.: (499) 258-08-28

Подписано в печать 20.01.2019

Формат 60 × 88 ¹/₈.

Бумага мелованная.

Офсетная печать.

Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Председатель чл.-корр. РАН О. А. ШПИГУН

Докт. хим. наук В. Б. БАРАНОВСКАЯ, докт. техн. наук Г. И. БЕ-
БЕШКО, чл.-корр. РАН К. В. ГРИГОРОВИЧ, канд. хим. наук В. К. КА-
РАНДАШЕВ, акад. РАН Ю. А. КАРПОВ, докт. хим. наук И. А. РОДИН,
докт. техн. наук В. А. СИМАКОВ, докт. хим. наук П. С. ФЕДОТОВ, доц.
канд. хим. наук Д. Г. ФИЛАТОВА, проф. докт. физ.-мат. наук
М. Н. ФИЛИППОВ

Редактор отдела канд. хим. наук Е. И. РЕВИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Председатель чл.-корр. РАН Н. А. МАХУТОВ

Физические методы исследования и контроля — проф. докт.
физ.-мат. наук В. Т. БУБЛИК (председатель подсекции), докт. физ.-мат.
наук А. С. АРОНИН, докт. физ.-мат. наук С. Г. БУГА, проф. докт. техн.
наук С. В. ДОБАТКИН, канд. физ.-мат. наук А. О. РОДИН, канд.
физ.-мат. наук В. Н. СЕРЕБРЯНЫЙ, докт. техн. наук
В. Г. ШЕВАЛДЫКИН

Редактор отдела Г. Р. ШУМКИН

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность —
чл.-корр. РАН Н. А. МАХУТОВ, чл.-корр. РАН С. М. БАРИНОВ, проф.
докт. техн. наук Ж. М. БЛЕДНОВА, проф. докт. техн. наук
А. М. БОЛЬШАКОВ, проф. докт. техн. наук Л. Р. БОТВИНА, докт.
техн. наук А. Г. КАЗАНЦЕВ, проф. докт. техн. наук В. В. МОСКВИЧЕВ,
проф. докт. техн. наук Ю. Г. МАТВИЕНКО, проф. докт. техн. наук
В. М. МАТЮНИН, проф. докт. техн. наук Е. М. МОРОЗОВ, докт. техн.
наук В. Н. ПЕРМЯКОВ, проф. докт. техн. наук И. А. РАЗУМОВСКИЙ

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Председатель чл.-корр. РАН Д. А. НОВИКОВ

Проф. докт. техн. наук Н. Н. БАХТАДЗЕ, докт. физ.-мат. наук
М. В. ГУБКО, проф. докт. техн. наук, докт. экон. наук А. И. ОРЛОВ,
проф. докт. техн. наук Ю. В. СИДЕЛЬНИКОВ, проф. докт. техн. наук
Н. В. СКИБИЦКИЙ, проф. докт. физ.-мат. наук В. В. СТРИЖОВ, проф.
докт. техн. наук В. О. ТОЛЧЕЕВ

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Председатель докт. техн. наук Л. К. ИСАЕВ

И. В. БОЛДЫРЕВ, проф. докт. хим. наук В. И. ДВОРКИН, акад.
РАН А. Г. ДЕДОВ, канд. техн. наук Г. Р. НЕЖИХОВСКИЙ

Редактор отдела канд. хим. наук Е. И. РЕВИНА

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№1 Pt. II VOL. 85
2019

Published since 1932

CONTENTS

MAES MULTICHANNEL ANALYZERS OF EMISSION SPECTRA

Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B. Issues of standardization of the methods of chemical analysis in metallurgy	5
Pupyshev A. A. Spectral interferences and their correction in atomic emission spectral analysis	15
Lisienko M. D., Klimova N. A. Experience of using atomic-emission spectrometers with MAES in an accredited laboratory	33
Shevelev G. A., Vasilenko L. I., Kamenskaya E. N., Turmagambetov T. S., Kamensky N. G., Poyaurel A. A., Aibekov K. D. Noble and rare metals in some coal deposits of Kazakhstan	38
Shevelev G. A., Vasilenko L. I., Pakhorukova O. M., Kosheleva O. N., Turmagambetov T. S., Kamenskaya E. N., Kamensky N. G., Dzyuba A. A. Emission determination of fluorine using "Grand-Potok" complex with sample injection into dc arc by spill-injection method	45
Guselnikova T. Ya., Tsygankova A. R., Saprykin A. I. Analysis of germanium dioxide using direct current arc atomic emission spectrometry with preconcentration of trace elements	50
Dombrovskaya M. A., Lisienko D. G., Shafar O. Yu. Determination of hafnium in zirconium materials	56
Otmakhov V. I., Rabtsevich E. S., Petrova E. V., Shilova I. V., Sheleg E. S., Babenkov D. E. Elemental analysis of Siberian medicinal plants using arc atomic emission spectrometry with a multichannel analyzer of emission spectra	60
Savinov S. S., Anisimov A. A., Zverkov N. A., Razzhivin A. V., Drobyshchev A. I. Determination of elements in human saliva using arc atomic emission spectrometry with MAES	67
Otmakhov V. I., Sarkisov Yu. S., Pavlova A. N., Obukhova A. V. Periodic dependences in the distribution of chemical elements in the human hair ash residue	73
Babenkov D. E., Otmakhov V. I., Petrova E. V., Povesma Yu. A., Salosina Yu. E. Methodology of selecting the algorithms for optimization of arc spectral analysis	77
Pelipasov O. V., Lokhtin R. A., Labusov V. A., Pelevina N. G. Analytical capabilities of a "Grand" spectrometer in analysis of solutions using inductively coupled plasma	82
Shevelev G. A., Vasilenko L. I., Kamenskaya E. N., Turmagambetov T. S., Pakhorukova O. M., Kosheleva O. N., Kamenskii N. G. On the possibility of using "Grand-Potok" unit with MAES analyzer for analysis of solutions and water aerosols.	86
Pelipasov O. V., Put'makov A. N. Analysis of motor oils using an "Ekspress" spectrometer and microwave plasma source	91
Babin S. A., Selyunin D. O., Labusov V. A. High-speed multichannel MAES analyzers based on BLPP-2000 and BLPP-4000 photodetector arrays	96
Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrochenko D. V., Semenov Z. V., Pankratov S. V., Vashchenko P. V. "Atom" software for atomic spectral analysis.	103
Vashchenko P. V., Labusov V. A., Garanin V. G., Borisov A. V. Expansion of the analyte concentration range using self-absorption lines	112
Zarubin I. A., Labusov V. A., Babin S. A. Characteristics of compact spectrometers with diffraction gratings of different types	117
Vashchenko P. V., Boldova S. S., Labusov V. A. High-speed spectral pyrometer based on a "Kolibri-2" spectrometer	122
Lisienko D. G., Dombrovskaya M. A., Kubrina E. D. Training of specialists in spectral analysis in the Institute of Physics and Technology, Ural Federal University (UrFU)	126
Studenok V. V., Kremleva O. N. Reference materials in the system of metrological assurance of quantitative analysis	130
Kuropyatnik I. N. Long-term stability of measurements of the elemental composition of steel using a vacuum atomic emission spectrometer "Grand-Expert"	135
Zaksas N. P., Veryaskin A. F. A two-jet arc plasma: matrix effects and ways to their suppression	139
Cherevko A. S., Morozova A. A. On the violation of local thermodynamic equilibrium in the plasma jet of an argon arc two-jet plasmatron.	145

Editorial Office Address:

"Zavodskaya laboratoriya.
Diagnostics of materials".
Baykov Institute
of Materials Science
49, Leninsky prosp.
Moscow 119334, Russia

Phone/fax: +7 (499) 135-62-75,
phone: +7 (499) 135-96-56
e-mail: zavlabor@imet.ac.ru
<http://www.zldm.ru>

The journal is included in the list of publications recommended by the Higher Attestation Commission for the PhD thesis presentations.

© JSC Izdatel'stvo "TEST-ZL", "Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov", 2019

The reprint of the journal materials is allowed only with the written permission of the editorial office. When quoting a reference is required.



Logo "Заводская лаборатория. Диагностика материалов" is a registered trademark of JSC "TEST-ZL". All rights are protected by law.

Editorial Board:

Editor-in-chief

Academician of RAS

Yu. A. KARPOV,

Corresponding Member of RAS

S. M. BARINOV,

Ph. BERTO (Norway),

Doctor of Phys. and Math. Sci.

V. T. BUBLIK,

Corresponding Member of RAS

K. V. GRIGOROVICH,

Academician of RAS

A. G. DEDOV,

Prof.

V. A. ZHUKOVA (Spain),

Academician of RAS

Yu. A. ZOLOTOV,

Doctor of Technical Sciences

L. K. ISAEV,

Prof.

S. G. KAZARIAN (UK)

Prof.

D. A. KATSKOV (RSA),

Academician of RAS

V. V. KLYUEV,

D. K. KOZHAK (Croatia),

I. I. KUSELMAN (Israel),

Doctor of Technical Sciences

Yu. G. MATVIENKO,

Doctor of Technical Sciences

V. M. MATYUNIN,

Corresponding Member of RAS

N. A. MAKHUTOV,

Doctor of Technical Sciences

E. M. MOROZOV,

Prof.

D. N. MURAVIEV (Spain),

Corresponding Member of RAS

D. A. NOVIKOV,

Deputy Editor-in-Chief

M. E. NOSOVA,

Doctor of Technical Sciences

A. I. ORLOV,

M. G. PLOTNITSKAYA,

Corresponding Member of RAS

O. A. SHPIGUN

The journal is registered
with the Committee on Press
of the Russian Federation:
No. 016226 of June 18, 1997.

Publishing license
No. 065155 of May 6, 1997.

Printed in the printing house
of the Folium Publishing Co.
157/6, Dmitrovskoe sh.
Moscow 127411, Russia.
Phone: +7 (499) 258-08-28

Signed in print 20.01.2019
Format 60 × 88 ¹/₈.
Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5

The price is negotiable

Proofreading by L. I. Sazhina

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN

Doctor of Chemical Sciences **V. B. Baranovskaya**; Doctor of Technical Sciences **G. I. Bebeshko**; Corresponding Member of RAS **K. V. Grigorovich**; Candidate of Chemical Sciences **V. K. Karandashev**; Academician of RAS **Yu. A. Karpov**; Doctor of Chemical Sciences **I. A. Rodin**; Doctor of Technical Sciences **V. A. Simakov**; Doctor of Chemical Sciences **P. S. Fedotov**; Assistant professor, Candidate of Chemical Sciences **D. G. Filatova**; Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **M. N. Filippov**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS N. A. MAKHUTOV

Physical methods of research and monitoring — Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. T. Bublik** (Chairman of the subsection); Doctor of Physical and Mathematical Sciences **A. S. Aronin**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **S. G. Buga**; Professor, Doctor of Technical Sciences **S. V. Dobatkin**; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **A. O. Rodin**; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **V. N. Serebryanyi**; Doctor of Technical Sciences **V. G. Shevaldykin**

Subeditor G. R. SHUMKIN

Materials mechanics: strength, durability, safety — Corresponding Member of RAS **N. A. Makhutov**; Corresponding Member of RAS **S. M. Barinov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Zh. M. Blednova**; Professor, Doctor of Technical Sciences **A. M. Bolshakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **L. R. Botvina**; Doctor of Technical Sciences **A. G. Kazantsev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. V. Moskvichev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. G. Matvienko**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. M. Matyunin**; Professor, Doctor of Technical Sciences **E. M. Morozov**; Doctor of Technical Sciences **V. N. Permyakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **I. A. Razumovskii**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS D. A. NOVIKOV

Professor, Doctor of Technical Sciences **N. N. Bakhtadze**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **M. V. Gubko**; Professor, Doctor of Technical Sciences; Doctor of Economic Sciences **A. I. Orlov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. V. Sidel'nikov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **N. V. Skibitskii**; Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. V. Strizhov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. O. Tolcheev**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

ASSESSMENT OF CONFORMITY. LABORATORY ACCREDITATION

Chairman, Doctor of Technical Sciences L. K. ISAEV

I. V. Boldyrev; Professor, Doctor of Chemical Sciences **V. I. Dvorkin**; Academician of RAS **A. G. Dedov**; Candidate of Technical Sciences **G. R. Nezhikhovskii**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

Многоканальные анализаторы эмиссионных спектров МАЭС

MAES multichannel analyzers of emission spectra

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-5-14

ПРОБЛЕМЫ СТАНДАРТИЗАЦИИ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В МЕТАЛЛУРГИИ

© Юрий Александрович Карпов¹, Василиса Борисовна Барановская²¹ Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия;
e-mail: baranovskaya@list.ru² Национальный исследовательский и технологический университет (НИТУ МИСИС), Москва, Россия.

*Статья поступила 20 ноября 2018 г. Поступила после доработки 20 ноября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Качество химического анализа неразрывно связано с такими понятиями, как методика анализа, унификация, аттестация и стандартизация. По существу, современная методика анализа является видом программного обеспечения, которое позволяет проводить контроль качества конкретных видов веществ и материалов по химическому составу. Методика является формализованным нормативным документом и реализуется на разных уровнях — в виде аттестованной методики, стандарта предприятия, унифицированной отраслевой методики, национального (государственного) и международного стандарта. Именно с помощью методик анализа потребители, производители продукции, ученые получают важнейшую информацию о составе огромного многообразия веществ и материалов, достоверность которой обеспечивает возможность их конкретного применения, определяет стоимость продукции. Поэтому разработка и применение методик нуждаются в правовом регулировании как национального, так и международного уровня. В данной статье охарактеризованы особенности стандартизации аналитических методов на примере контроля качества металлургической продукции.

Ключевые слова: химический анализ; аналитический контроль; стандартизация; цветные, редкие, благородные, черные металлы; зарубежные системы стандартизации методов химического анализа.

ISSUES OF STANDARDIZATION OF THE METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS IN METALLURGY

© Yurii A. Karpov¹, Vasilisa B. Baranovskaya²¹ N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia;
e-mail: baranovskaya@list.ru² National Research and Technological University (NUST MISIS), Moscow, Russia

Received November 20, 2018. Revised November 20, 2018. Accepted November 25, 2018.

The quality of chemical analysis is inextricably linked with such concepts as the methodology of analysis, unification, certification and standardization. In essence, a modern analysis technique is a type of software that allows quality control of the specific types of substances and materials in chemical composition. The methodology is a formalized regulatory document implemented at different levels — in the form of a certified procedure, in the form of an enterprise standard method, in the form of a unified industrial method, in the form of a national (state) and international standard. It is through the use of analysis techniques provides consumers, product manufacturers, and scientists with the most important information about the composition of a huge variety of substances and materials, the reliability of which allows their specific use and determines the cost of production. Therefore, the development and application of the methods need legal regulation both at the national and international levels. Features of standardization of analytical methods are considered in the case study of the quality control of metallurgical products.

Keywords: chemical analysis; analytical control; standardization; ferrous, non-ferrous; rare, noble metals; DIN; ASTM standards.

Авторы статьи — химики-аналитики, специалисты по аналитическому контролю качества металлургической продукции — обратили внимание на одно из противоречий, возникших после распада Советского Союза. Отечественные аналитические лаборатории всегда имели высокую репутацию в нашей стране и за рубежом. Все понимали, что ошибка аналитика может свести на нет усилия металлургов, начиная от анализа шихты и флюсов и кончая анализом готовой продукции. Регулятором качества работы аналитиков являлись государственные стандарты методов химического анализа, разработанные с учетом международных требований. Этими стандартами были охвачены практически все виды металлургического производства, что давало «зеленую улицу» для отечественных и международных поставок продукции. Все это создавало систему доверия к качеству отечественной металлургической продукции. После распада Советского Союза распалась и отечественная система стандартизации — этими вопросами стали заниматься приватизированные предприятия, снизилось внимание к качеству и его контролю, уменьшилось финансирование аналитических лабораторий. Но через некоторое время стало понятно, что без данных аналитического контроля реализация продукции невозможна, а возвращаться к строгим правилам стандартизации не хотелось.

Тогда предприятия решили воспользоваться возможностью разрабатывать и аттестовывать собственные методики, которые должны заменить официальные стандарты. Но при проведении этой работы возникло по крайней мере два мифа.

1. Методики являются интеллектуальной собственностью предприятия, поэтому их не должно быть в открытом доступе. Такой подход является абсурдным. Во всем мире аналитические методики используются как средства рекламы данного предприятия, и их сокрытие наводит на мысль о низком качестве.

2. Предприятия считают, что если они приобрели современный дорогой прибор, это автоматически подтверждает достоверность анализа. Это глубокое заблуждение. Процесс анализа — способ получения информации и аналогичен использованию компьютера, роль которого играет прибор, но для его использования в работе необходимо программное обеспечение — методика анализа, которая является многоэтапным процессом, включающим пробоотбор, пробоподготовку, градуировку, оценку метрологических характеристик и др.

Наиболее рациональный путь, связанный с преодолением этих мифов, — стандартизация.

Отметим попутно, что стандартизация — процесс малозатратный и легко осуществимый.

Конкурентоспособность и востребованность металлургической продукции, как, впрочем, и всех других видов продукции, определяется в первую очередь ее качеством.

Качество продукции — это совокупность свойств и мера полезности продукции, обуславливающие ее способность наиболее полно удовлетворять общественные и личные потребности. Эти свойства называют показателями качества.

Номенклатура металлургических материалов огромна, их качество характеризуют сотни различных показателей — механических, электрических, магнитных, антикоррозионных, температурных, функциональных и многих других. Но практически все они могут быть сгруппированы в три сегмента — химический состав, строение (или структура) и свойства. Сравнение показателей качества оцениваемой продукции с соответствующими базовыми регламентированными значениями (критериями) определяет уровень качества продукции. Это означает, что качество можно и нужно измерять.

Традиционный набор критериев качества — это соответствие стандарту, показателям лучших товаров-аналогов, требованиям потребителей, платежеспособному спросу, требованиям безопасности и др.

Наилучшим образом всем этим критериям удовлетворяет понятие стандартизации, которое наиболее полно охватывает требования к качеству продукции.

Настоящая статья посвящена проблемам стандартизации одного из основных направлений контроля качества продукции металлургии — анализа химического состава (или аналитического контроля).

Перед тем, как перейти к рассмотрению поставленной задачи по существу, рассмотрим кратко роль стандартизации в реализации технической политики контроля качества продукции по химическому составу. Прежде всего отметим, что стандартизация — это глобальное понятие. Это деятельность, направленная на разработку требований, норм, правил, характеристик, обеспечивающих право потребителя на приобретение товаров надлежащего качества за приемлемую цену, а также право на безопасность и комфортность труда.

Цель стандартизации — достижение оптимальной степени упорядочения в той или иной области посредством широкого и многократного использования установленных положений, требований, норм для решения реально существующих, планируемых или потенциальных задач.

Основными результатами деятельности по стандартизации являются: повышение конкурентоспособности продукции и степени ее соответствия своему функциональному назначению, устранение технических барьеров в международной торговле, содействие научно-техническому прогрессу и сотрудничеству.

Стандарт — это нормативный документ, направленный на достижение оптимальной степени упорядочения [1]. Стандарты бывают международными, региональными, национальными, корпоративными. Все виды стандартов в международной практике являются рекомендательными, и только один документ — регламент носит обязательный характер, так как содержит обязательные правовые нормы безопасности.

Руководство 2 ИСО/МЭК (ИСО — Международная организация по стандартизации, МЭК — Международная электротехническая комиссия) [1] представляет следующие основные виды стандартов:

- основополагающий стандарт;

- терминологический стандарт;

- стандарт на продукцию, содержащий требования, которые обеспечивают соответствие продукции ее назначению (стандарт технических условий, стандарт технических требований);

- стандарт на методы испытаний, включая стандарты на методы анализа и сопряженные действия (например, пробоотбор).

Российская система стандартизации опирается на международный опыт, но имеет свою историю и особенности.

В Советском Союзе все стандарты были обязательными документами. За качество стандартов отвечали отраслевые институты и технические комитеты по стандартизации. Уровень стандартизации в металлургии как экспортно-ориентированной отрасли был очень высоким и соответствовал международному уровню. После распада Советского Союза Россия, утратив отраслевое управление народным хозяйством, старалась сохранить стандартизацию. В начале 90-х годов были приняты три основополагающих Федеральных закона о качестве продукции: «О стандартизации», «О сертификации», «Об обеспечении единства измерений» (первоначальное название — «О метрологии»). Хотя эти законы не были обеспечены соответствующим финансированием (за исключением закона о метрологии), они свидетельствовали о внимании государства к качеству отечественной продукции. В начале 2000-х годов Россия приняла решение вступить в ВТО. Для этого нужно было гармонизировать российское законодательство с международным, в первую очередь превратить все стандарты из обязательных в добровольные. Это

было сделано в 2003 г. в виде Федерального закона «О техническом регулировании» [2]. При этом были отменены законы о стандартизации и сертификации. Россия благополучно вошла в ВТО, но при этом практически потеряла государственный контроль за качеством продукции, за исключением требований к безопасности, которые стали отражать в технических регламентах. Эта тенденция стала опасной для экономики страны. Поэтому по инициативе Росстандарта был разработан и принят новый Федеральный закон № 162-ФЗ от 29 июня 2015 г. «О стандартизации в Российской Федерации» [3], который позволил исправить некоторые ошибки, связанные с появлением закона «О техническом регулировании». В частности, появилось положение о привлечении к работам по стандартизации научных организаций, были намечены основные направления международного и регионального сотрудничества в сфере стандартизации. Однако законом только предусмотрено бюджетное финансирование реализации программы национальной стандартизации и разработки перспективных программ стандартизации по приоритетным направлениям. Стандартизация в отраслях отдана на откуп предпринимателям-производителям и, по существу, государством не регулируется.

Росстандарт старается предпринять какие-то шаги по совершенствованию стандартизации. Создан Совет по стандартизации при Росстандарте, в который вошли представители основных отраслей народного хозяйства. Они создают рабочие группы, которые разрабатывают отраслевые концепции и программы развития в области стандартизации. Но представителей металлургической отрасли там пока нет.

Чтобы охарактеризовать состояние дел в области стандартизации лишь одного из звеньев производства — аналитического контроля металлургической продукции, мы рассмотрели фонды действующих стандартов в нашей стране, а также в Германии, США и Великобритании. Отметим сразу, что за рубежом, как правило, нет государственных (национальных) стандартов на продукцию, поэтому мы рассмотрели фонды стандартов наиболее крупных корпораций, занимающихся стандартизацией в металлургии — DIN (Германия), ASTM (США), BS (Великобритания).

Стандартизация методов анализа редких металлов

Редкие металлы (РМ), к которым относятся тугоплавкие редкие металлы, редкоземельные и рассеянные металлы, представляют собой самую большую группу металлов в Периодической системе элементов. Следует отметить, что свойства

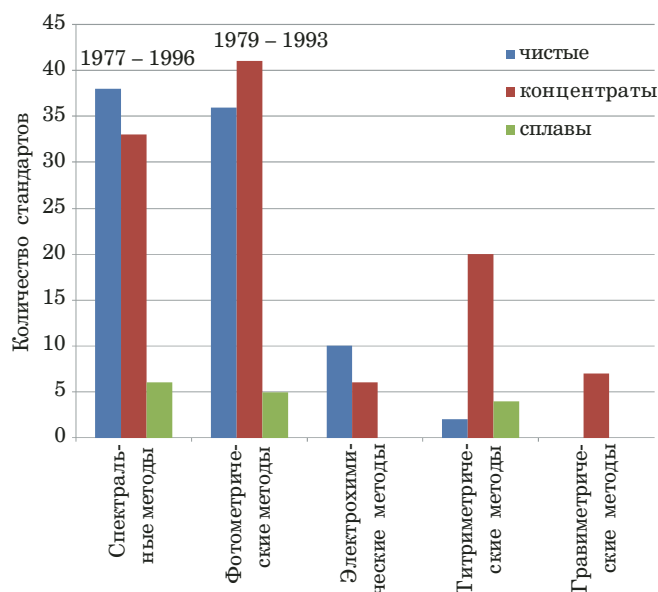


Рис. 1. Стандартизованные в РФ методы анализа редких металлов и материалов на их основе

редких металлов драматически зависят от их химической чистоты и наличия в их составе элементов-аналогов матрицы. Следствием большого числа композиций (чистых металлов, концентратов, сплавов, лигатур, соединений, функциональных материалов) является многообразие методик анализа (в виде стандартов различного уровня).

Рассмотрение фонда отечественных и зарубежных стандартов показывает следующую картину (рис. 1). В России действует более 200 национальных (государственных) стандартов практически на все виды продукции, содержащей редкие металлы. Большинство этих стандартов разработано институтом «Гиредмет» и многие годы они входили в число стандартов мирового уровня. В этих стандартах использованы современные методы анализа (атомно-спектральные, масс-спектральные, рентгенофлуоресцентные, ядерно-физические, химико-спектральные и др.), их характеризует высокий уровень метрологического обеспечения.

Но, к сожалению, после распада Советского Союза разработка стандартов фактически прекратилась, и в настоящее время практически весь огромный фонд стандартизованных методов является устаревшим: последние разработки относятся к 80 – 90-м годам прошлого века. Необходимы пересмотр и модернизация практически всего фонда стандартов на методы анализа РМ, а также разработка новых стандартов с учетом появившихся в последние годы современных методов и приборов. В противном случае отечественная редкометаллическая продукция становится неконкурентоспособной. Следует отметить, что стандарты технических условий на редкие

металлы тоже относятся к периоду 70 – 80-х годов прошлого века.

Рассмотрение стандартов США (ASTM) и Германии (DIN) показывает, что действующие стандарты там созданы в последнее десятилетие, они современные, но охватывают очень небольшую номенклатуру материалов: DIN (1999 – 2011 гг.) — 4 стандарта (титан, сплавы и соединения титана); ASTM (2009 – 2016 гг.) — 12 стандартов (титан, титановые сплавы, бериллий, цирконий и циркониевые сплавы, тантал).

Таким образом, перед Российским государством, перед отечественной редкометаллической промышленностью остро стоит вопрос о срочной модернизации отечественного фонда стандартов на методы анализа редких металлов. В противном случае трудно говорить о конкурентоспособности отечественного производства редких металлов и особенно — их экспорта, что обидно, учитывая обильные запасы отечественного редкометаллического сырья и высокий уровень российских технологий. Что касается методов анализа, то следует отметить, что в России разработано большое количество современных аттестованных методик анализа, которые без особых дополнительных усилий могут быть преобразованы в стандартизованные. Нужны только понимание и заинтересованность государства и производителей. Стоимость стандартизации очень невелика по сравнению с потерянной выгодой от реализации сертифицированных материалов высокого качества.

Стандартизация методов анализа благородных (драгоценных) металлов

Ситуация со стандартизацией методов химического анализа благородных металлов, их сплавов и соединений, изделий, минеральных и возвратных (техногенных и вторичных) сырьевых материалов существенно отличается в лучшую сторону от таковой для редких металлов. Прежде всего это касается конечной продукции — аффинированных металлов.

Дело в том, что благородные металлы относятся к валютным ценностям (поэтому в промышленности, валютных операциях и законодательных актах их называют драгоценными), учет, хранение и реализация драгоценных металлов осуществляются в соответствии с Федеральным законом «О драгоценных металлах и драгоценных камнях», а международная торговля проводится через подразделение Лондонской биржи металлов — ЛБМА. В связи с этим требования к качеству слитков унифицированы, регулярно проводится биржевой межлабораторный контроль их качества, и, как результат, стандарты на методы анализа соответствуют международ-



Рис. 2. Основные стандартизованные в России методы анализа благородных металлов

ным и регулярно обновляются. В России успешно работают два технических комитета по стандартизации продукции на основе драгоценных металлов: на базе Красноярского завода цветных металлов им. В. Н. Гулидова и Екатеринбургского завода по обработке цветных металлов.

Основные стандартизованные методы анализа драгоценных металлов — это атомно-эмиссионный дуговой и искровой анализ в инструментальном и химико-спектральном вариантах, атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой, пробирный анализ, классические методы гравиметрического и потенциометрического анализа (рис. 2). Важно отметить, что в производстве и аналитическом контроле драгоценных металлов большое значение имеет то обстоятельство, что в стране создаются высококачественные стандартные образцы, позволяющие обеспечить высокую достоверность и точность анализа.

К сожалению, уровень стандартизации материалов на основе драгоценных металлов (сплавов, лигатур, концентратов) значительно ниже, чем для аффинированных металлов. То же относится и к ювелирным сплавам. Здесь ситуация напоминает положение с аналитическим контролем редких металлов.

Много эффективных аналитических методов разработано применительно к анализу вторичного и техногенного сырья, но пока эти методы остаются, к сожалению, нестандартизованными. Таким образом, несмотря на большие успехи в области анализа аффинированных драгоценных металлов, целые направления в производстве веществ и материалов на их основе остаются потенциальными сферами для стандартизации.

- Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой
- Химико-атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой
- Масс-спектральный с индуктивно-связанной плазмой
- Химико-спектральный
- Рентгенофлуоресцентный
- Фотометрический (в т.ч. дифференциальный, экстракционный и т.д.)
- Дуговой атомно-эмиссионный
- Искровой атомно-эмиссионный
- Атомно-абсорбционный
- ИК-спектроскопический
- Полярографический
- Гравиметрический
- Титриметрический
- Потенциометрический
- Пробирно-гравиметрический

Всего 270 стандартов, из них:
56 стандартов утверждены в 2010-2016 гг.;
11 стандартов утверждены в 2000-2009 гг.;
102 стандарта утверждены в 1990-1999 гг.
101 стандарт утвержден в 1970-1989 гг.

Рис. 3. Стандартизованные в России методы анализа цветных металлов

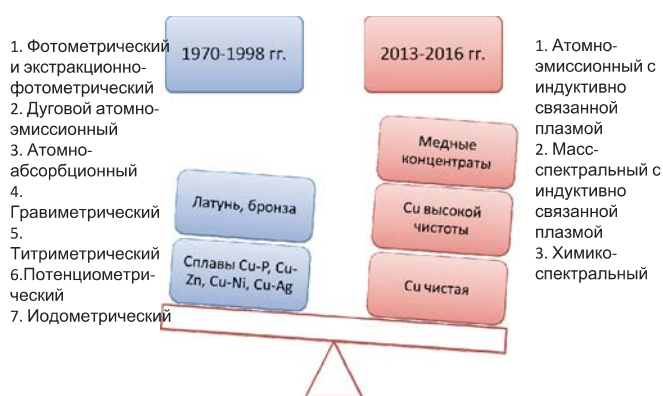


Рис. 4. Стандартизованные в России методы анализа меди и материалов на ее основе

Стандартизованные методы анализа цветных металлов

Фонд российских стандартов на методы анализа цветных металлов и сплавов превышает 270 единиц. Время выхода в свет этих стандартов кардинально различается (рис. 3).

Современные стандарты разработаны в первую очередь для биржевых металлов — меди (рис. 4), никеля, цинка, свинца, алюминия, олова.

Последние стандарты на анализ этих металлов появились после 2010 г., в них задействованы такие современные методы, как атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой, химико-спектральный, масс-спектральный, атомно-абсорбционный, рентгеноспектральный. Количество таких современных стандартов — около 25, т.е. меньше 10 % от общего количества стандартов данного назначения. Остальные стандартизованные методы разработаны более 20–30 лет назад и давно устарели. Они относятся к широкой номенклатуре отечественных сплавов цветных металлов. Это говорит о резком сниже-

Пример перечня действующих стандартов России на методы анализа продукции черной металлургии

Метод анализа	Объект анализа	Определяемый элемент	Нормативный документ
Гравиметрический	Стали легированные и высоколегированные	Si	ГОСТ 12346-78
		Si	ГОСТ 22536.4-88
	Покртия на основе цинка и/или алюминия на стали	Zn	ГОСТ Р ИСО 17925-2012
		Al	
		Ni	
		Fe	
		Si	
		Pb	
	Чугун легированный	Al	ГОСТ 2604.13-82
Титриметрический	Стали легированные и высоколегированные	S	ГОСТ 12345-2001
		V	ГОСТ 12351-2003
		Se	ГОСТ 12363-79
		V	ГОСТ 12351-2003
	Сталь углеродистая и чугун нелегированный	Mn	ГОСТ 22536.5-87
		S	ГОСТ 22536.2-87
Кулонометрический	Сталь углеродистая и чугун нелегированный	C	ГОСТ 22536.1-88
Потенциометрический	Стали легированные и высоколегированные	Mn	ГОСТ 12348-78
Атомно-абсорбционный	Стали легированные и высоколегированные	As	ГОСТ 12358-2002
		Cu	ГОСТ Р ИСО 4943-2010
	Сталь и чугун	Ca	ГОСТ Р 50424-92
		Co	ГОСТ 2604.14-82
	Чугун легированный	Mn	ГОСТ 2604.5-84

нии потребления сплавов цветных металлов в российском машиностроении, которое так и не восстановилось после распада Советского Союза.

Для сравнения: в фондах Американского общества по испытаниям материалов действует немногим более 40 стандартов на методы анализа цветных металлов, но они охватывают основную номенклатуру — как металлы, так и сплавы, и они современные (вышли в свет после 2010 г.). То же можно сказать и о немецких стандартах DIN.

Следовательно, отечественные стандарты на методы анализа цветных металлов нуждаются в пересмотре и модернизации, если мы хотим сохранить конкурентоспособность в сфере цветной

(продолжение таблицы)

Метод анализа	Объект анализа	Определяемый элемент	Нормативный документ
АЭС-ИСП	Сталь	Mo, W, Nb	ГОСТ Р ИСО 13899 – 2-2009
	Стали легированные и высоколегированные	Mo, W	ГОСТ Р 51056-97
		As	ГОСТ 12358-2002
Фотометрический	Стали легированные и высоколегированные	P	ГОСТ 12347-77
		W	ГОСТ 12349-83
		Cr	ГОСТ 12350-78
		Ni	ГОСТ 12352-81
		Co	ГОСТ 12353-78
		Al	ГОСТ 12357-84
		N	ГОСТ 12359-99
		B	ГОСТ 12360-82
		Nb	ГОСТ 12361-2002
		Bi	ГОСТ 29117-91
		Zr	ГОСТ 12365-84
		Ce	ГОСТ 12364-84
		Nb	ГОСТ 12361-2002
	Сталь углеродистая и чугун нелегированный	Zr	ГОСТ 22536.14-88
		V	ГОСТ 22536.12-88
		Ti	ГОСТ 22536.11-87
		Al	ГОСТ 22536.10-88
		Ni	ГОСТ 22536.9-88
		Cr	ГОСТ 22536.7-88
		As	ГОСТ 22536.6-88
		P	ГОСТ 22536.3-88
	Чугун легированный	As	ГОСТ 2604.11-85
		Ti	ГОСТ 2604.10-77

металлургии, где наша страна традиционно занимала передовые позиции.

Некоторые особенности аналитического контроля в черной металлургии

Основные контролируемые материалы — это чугуны, стали, ферросплавы. Номенклатура огромная — по назначению, способу получения, применению, способу дальнейшей переработки и др. По всем этим материалам разработано более 6 тыс. отечественных стандартов в основном советского периода, но только около 20 из них — это стандарты на методы анализа, причем подавляющее большинство из них разработано до 1990 г., а современные стандарты — это в основном переводы международных. Рассмотрим стандартизируемые методы по существу.

Определяемые компоненты в чугунах и сталях можно условно разделить на несколько основных групп: технологические — кремний, алюминий, сера, углерод, мышьяк, фосфор, калий, марганец; легирующие — никель, ванадий,



Рис. 5. Сводная информация о стандартизованных методах анализа чугунов

молибден, вольфрам, тантал, ниобий, цирконий, титан, хром; газообразующие — кислород, азот, водород, углерод, сера; примеси.

Аналитическая лаборатория сталеплавильного предприятия должна иметь комплекс приборов, методик, метрологическое обеспечение, квалифицированные кадры, позволяющие провести достоверный анализ при входном контроле, в процессе плавки (экспрессный анализ) и маркировочный анализ готовой продукции. 30 – 40 лет тому назад применяли в основном химические и физико-химические методы анализа. Они были длительными и трудоемкими. За это время в аналитическом контроле металлургического производства произошли кардинальные изменения: появились физические многоэлементные методы анализа, современные приборы с программным обеспечением. Поэтому ранее стандартизованные аналитические методы непригодны для аналитического контроля современного металлургического производства и могут использоваться как дополнительные и вспомогательные в научных исследованиях, а вместо них должны быть разработаны и стандартизованы новые, современные методы анализа. Такие методы были разработаны, а вот с их стандартизацией с учетом казусов с нашим законодательством все оказалось

хуже. Результаты мы сейчас рассмотрим — сначала на примере характеристики стандартов Российской Федерации на методы анализа в черной металлургии за последние 50 лет.

В таблице представлен пример перечня действующих стандартов России на методы анализа продукции черной металлургии с указанием их параметров и сроков разработки. При этом обратим внимание, что стандарты на современные методы анализа появились только в 21 веке.

По чугунам наблюдается следующая ситуация (рис. 5). Стандартизовано 12 методов, 7 из них разработано в советский период, т.е. до 1990 г. В этих документах стандартизованы устаревшие методы, практически непригодные для использования в современных условиях и требующие замены. Оставшиеся 5 представляют собой переводы зарубежных стандартов ИСО.

По сталям похожая ситуация (рис. 6). По ферросплавам состояние нормативной базы аналитического контроля гораздо хуже — стандарты относятся с 60 – 70-м годам прошлого века. Современные методы анализа отражены только в нескольких аналитических стандартах, т.е. стандартизованных методов анализа в отечественной сталеплавильной промышленности практически нет.

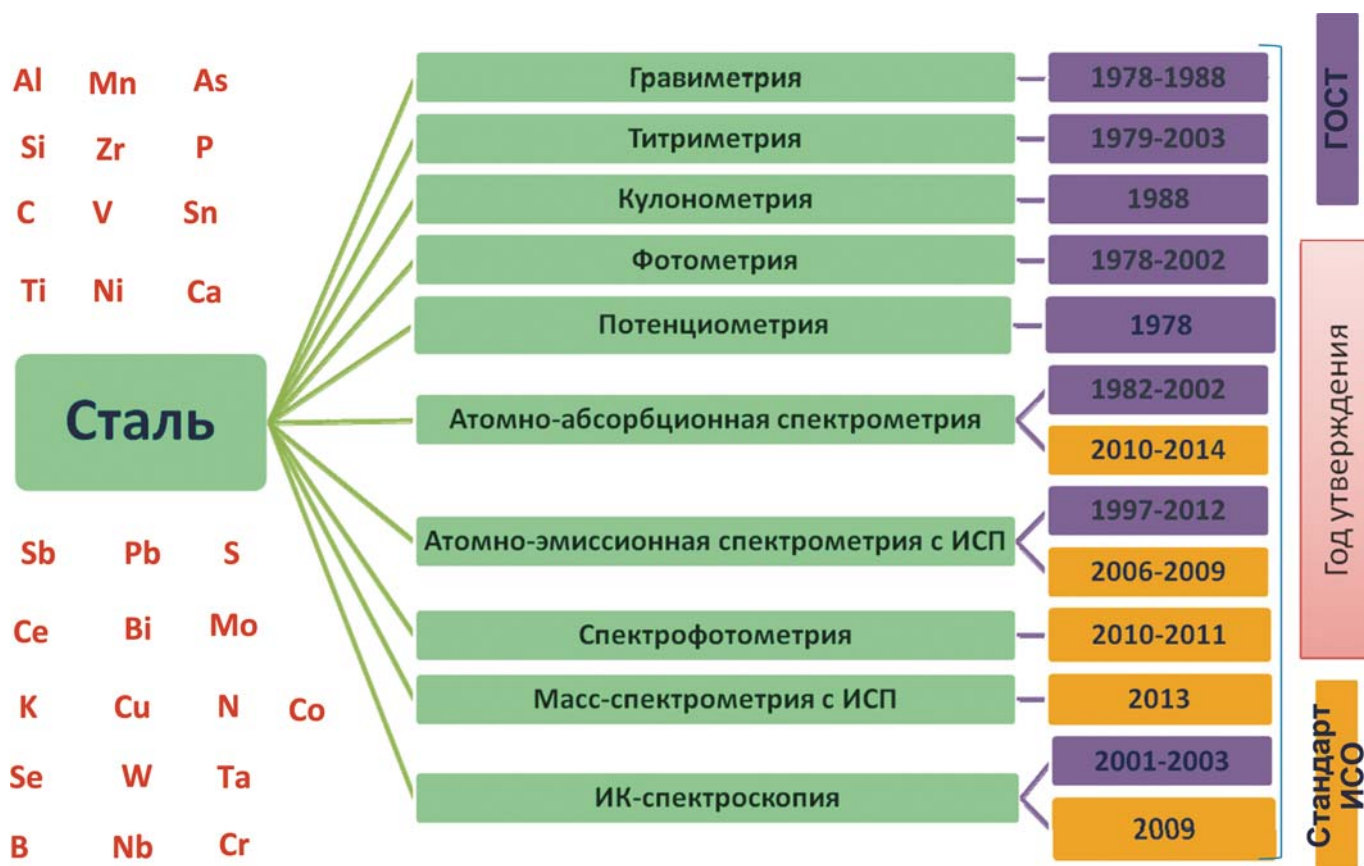


Рис. 6. Сводная информация о стандартизованных методах анализа стали

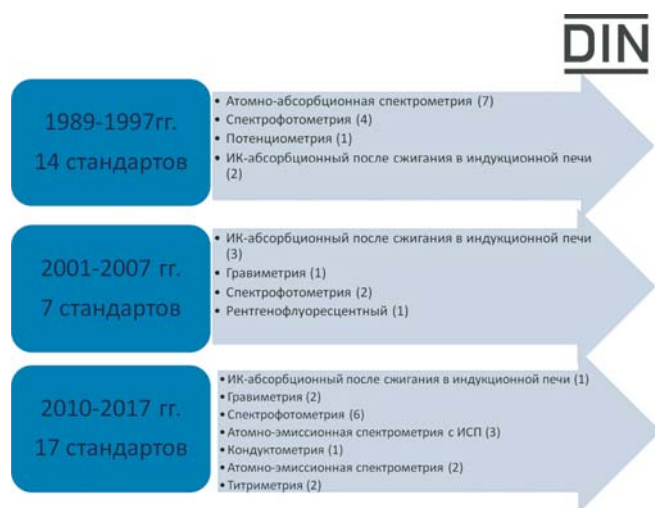


Рис. 7. Сводная информация о фонде стандартов на методы анализа продукции черной металлургии в Германии

Как же промышленность работает в таких условиях?

Дело в том, что по нашему законодательству методика анализа должна быть стандартизована или аттестована, в том числе, метрологической службой самого предприятия. Предприятия предпочитают процедуру аттестации и таким образом уходят от стандартизации методик, хотя

эта процедура стоит очень недорого. В результате контроль качества продукции проводится или по зарубежным стандартам, или по замороженным методикам. Отсюда снижение качества и конкурентоспособности и, следовательно, цены.

Теперь рассмотрим фонд стандартов методов анализа металлургической продукции в Германии (система DIN) (рис. 7). За тот же период (30 лет) в этой системе стандартизовано почти 40 методов анализа и ни одного метода, разработанного до 1985 г.

На рис. 8 представлены британские аналитические стандарты BS: всего — 19 стандартов, из них 4 устаревших (до 1990 г.). Основная часть стандартизованных методов — современные, многоэлементные, метрологически обоснованные.

Наибольшее количество стандартов в период с 1990 г. разработано в США под эгидой Американского общества по испытаниям материалов (ASTM) — 22 стандарта. Все достаточно новые и практически все базируются на использовании современных атомно-абсорбционных, рентгенофлуоресцентных и других спектральных методов.

Итак, на основании этого рассмотрения можно констатировать, что в последние 30 лет в ана-

литическом контроле металлургической продукции национальные стандарты Российской Федерации практически отсутствуют.

Означает ли это, что современные аналитические методики отсутствуют на отечественных предприятиях, в научно-исследовательских и образовательных организациях? Отнюдь нет. Просто в результате пробелов в российском законодательстве и передачи права собственности на металлургические предприятия вместо национальных стандартов разработаны и аттестованы методики отдельных предприятий.

Многие из этих методик обладают высокими метрологическими характеристиками, в них используются самые современные методы, они внесены в Федеральный реестр методов измерений, но не обладают национальным статусом.

В качестве примера можно привести сборник аттестованных аналитических методик металлургического производства Института стандартных образцов (ИСО) (рис. 9) В этом сборнике приведен перечень современных, аттестованных, актуализированных аналитических методик, которые без особого труда могли бы получить статус национальных стандартов.

Таким образом, можно констатировать, что мы имеем дело с противоречивой ситуацией:



Рис. 8. Сводная информация о фонде стандартов на методы анализа продукции черной металлургии в Великобритании

с одной стороны, российские предприятия располагают современными аналитическими лабораториями и аттестованными методиками, с другой — современных национальных стандартов (ГОСТ) на методы анализа металлургической продукции в России практически нет. Такая ситуация, безусловно, отражается на конкурен-



Рис. 9. Сборник аттестованных аналитических методик металлургического производства Института стандартных образцов (Екатеринбург)

тоспособности отечественной металлургии. Что делать?

Первый вариант — ничего не делать. Продолжать реализовывать продукцию, контролировать по доморощенным методикам, и смириться с потерями в ее стоимости и конкурентоспособности из-за низкого уровня контроля качества. Однако этот путь связан с потерями покупателей, особенно в условиях санкций. Не успели США поднять пошлины на поставку стали, как «Северсталь» запросила помощи от государства. Того же следует ждать и от других металлургических комбинатов.

Значит, передача предприятий в частные руки делает их независимыми от государства только до первых проблем. Лучше понять это поздно, чем никогда. А сейчас нужно с помощью государственной стандартизации повысить качество продукции и сделать ее устойчиво конкурентоспособной на мировом рынке.

Второй вариант — перейти на зарубежные стандарты. Этот путь тоже связан с проблемами: нужно менять оборудование в соответствии со стандартами других стран, менять метрологическое обеспечение и т.д., что намного дороже, чем разработка собственных российских стандартов. Кстати, отметим, что стандартизация при наличии готовых технологий и методов диагностики — это очень недорогой вид работ, которые требуют скорее внимания, чем средств.

И, наконец, вариант третий, с нашей точки зрения — единственно целесообразный: поступить так, как поступили наши коллеги из других отраслей промышленности (нефтехимической, пищевой и др.) — прежде всего, выбрать (или создать) структуру, которая бы координировала вопросы стандартизации в металлургии. Это может быть небольшая рабочая группа в составе профильных ассоциаций, например Ассоциации

сталеплавателей России. Мы уверены, что Росстандарт без проблем включит представителя металлургии в состав Совета по стандартизации. Далее созданная в рамках этого Совета рабочая группа разрабатывает концепцию развития стандартизации в металлургии (другие отрасли это уже сделали). Затем (если нужно, с помощью государства) эту концепцию нужно реализовывать.

Следует отметить, что сейчас государство стандартизацию поддерживает. Согласно недавно вышедшему Постановлению Правительства вместо нескольких институтов по стандартизации в Росстандарте создан единый центр — Национальный институт стандартизации (НИС), вносятся прогрессивные дополнения в Федеральный закон «О стандартизации». Так что основания для осторожного оптимизма есть. Но получить какой-то эффект можно лишь при условии, что каждая отрасль проявит инициативу, покажет свою заинтересованность. Без этого ожидать успеха трудно. Как говорил Маяковский, «к сказанному нужно добавить сделанное».

ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство ISO/IEC 2. Стандартизация и смежные виды деятельности. Общий словарь. <https://www.iso.org> (дата обращения 20.11.2018).
2. Федеральный закон «О техническом регулировании» от 27.12.2002 г. № 184-ФЗ.
3. Федеральный закон «О стандартизации в Российской Федерации» от 29.06.2015 г. № 162-ФЗ.

REFERENCES

1. ISO/IEC GUIDE 2:2004(E/F/R). Standardization and related activities — General vocabulary. <https://www.iso.org> (accessed November 20, 2018).
2. Federal Law N 184-FZ of December 27, 2002 “On technical regulation” [in Russian].
3. Federal Law N 162-FZ of June 29, 2015 “On standardization” [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-15-32

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПОМЕХИ И ИХ КОРРЕКЦИЯ В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

© Александр Алексеевич Пупышев

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия;
e-mail: pupyshev@gmail.com

*Статья поступила 5 сентября 2018 г. Поступила после доработки 5 сентября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Рассмотрены основные источники спектральных помех в атомно-эмиссионном спектральном анализе (АЭСА): широкодиапазонных (тормозной и рекомбинационный континуум; излучение горячих конденсированных частиц и концов электродов; рассеянный свет в спектрометре; перекрывание аналитических линий крыльями соседних сильных спектральных линий мешающих элементов; наложение компонент молекулярных полос с очень близкими линиями) и узкодиапазонных (частичное или полное перекрывание аналитической линии атомными или ионными линиями элементов пробы, электродов и атмосферы разряда; наложение спектров высших порядков отражения в обычных дифракционных спектрометрах и соседних порядков в двумерных эшелле-спектрометрах). Приведены особенности проявления этих помех в различных источниках возбуждения спектров (пламена, дуга постоянного тока, искровые разряды, дуговые плазменные разряды, индуктивно-связанная плазма, микроволновая плазма, электрические разряды низкого давления, лазерная искра). Показаны возможности снижения уровня и устранения данных спектральных помех при конструировании и изготовлении приборов для АЭСА, подборе и регулировании операционных условий анализа. Большое внимание уделено наиболее легко реализуемой на практике внепиковой (off-peak) коррекции широкодиапазонных спектральных помех. Рассмотрены современные способы коррекции фона под спектральным пиком (under-peak) с помощью программного обеспечения атомно-эмиссионных спектрометров путем создания различных математических моделей фоновых сигналов в окрестности аналитической линии на этапе разработки конкретной методики АЭСА. Подробно рассмотрены вопросы выбора спектральных линий для аналитических измерений, используемые для этого таблицы и атласы спектральных линий, электронные базы данных. Приведены особенности применения способа межэлементной коррекции при прямом спектральном наложении линий. Предложен порядок действий по учету спектральных помех при разработке методик анализа.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; континуум; непрерывный и дискретный фон; молекулярные полосы; рассеянный свет; тепловое излучение; контур и крылья спектральных линий; коррекция спектральных помех.

SPECTRAL INTERFERENCES AND THEIR CORRECTION IN ATOMIC EMISSION SPECTRAL ANALYSIS

© Aleksandr A. Pupyshev

Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia;
e-mail: pupyshev@gmail.com

Received September 5, 2018. Revised September 5, 2018. Accepted November 25, 2018.

The main sources of spectral interferences in atomic emission spectral analysis (AESA) are considered, including both wide-range (bremsstrahlung and recombination continuum, radiation of hot condensed particles and electrode ends, scattered light in the spectrometer, overlapping of the analytical line by the wings of the neighbor strong spectral lines of interfering elements, imposition of the components of molecular bands with the very close lines) and narrow-band (partial or complete overlapping of the analytical line with atomic or ionic lines of the sample elements, electrodes and discharge atmosphere; superposition of spectra from higher orders of reflection in conventional diffraction spectrometers and from neighboring orders in two-dimensional echelle spectrometers). The features of their manifestation in various sources of spectrum excitation (flames, DC arc, spark discharges, arc plasma discharges, inductively coupled plasma, microwave plasma, low-pressure electric discharges, laser spark) are considered. The possibilities of reducing the level of spectral interferences or elimination of the spectral noise at the stage of design and manufacturing of AESA devices, as well as upon selecting and adjusting of operation conditions of the analysis are shown. Much attention is paid to the most easily implemented in practice off-peak correction

of wide-range spectral interferences. The modern methods of background correction under the spectral peak (under-peak) using a software for atomic emission spectrometers and providing creation of various mathematical models of the background signal in the vicinity of the analytical line at the stage of developing a specific AESA technique are considered. The issues of the choice of spectral lines for analytical measurements, tables and atlases of spectral lines, electronic databases used for this purpose are considered in detail. Specific features of application of the method of inter-element correction with direct spectral overlapping of the lines are given. The operating sequence for taking into account spectral interferences when developing the analysis techniques is proposed.

Keywords: atomic emission spectral analysis; continuum; continuous and discrete background; molecular bands; scattered light; thermal radiation; contour and wings of spectral lines; correction of spectral interferences.

В атомно-эмиссионном спектральном анализе (АЭСА) наблюдаются следующие основные спектральные помехи, различающиеся видом проявления в спектре и способами их устранения и учета:

широкодиапазонные (тормозной и рекомбинационный континуум; излучение горячих конденсированных частиц и концов электродов; рассеянный свет в спектрометре; перекрывание аналитической линии крыльями соседних сильных спектральных линий мешающих элементов; наложение компонент молекулярных полос с очень близкими линиями);

узкодиапазонные (частичное или полное перекрывание аналитической линии атомными или ионными линиями элементов пробы, электродов и атмосферы разряда; наложение спектров высших порядков отражения в обычных дифракционных спектрометрах и соседних порядков в двумерных эшелле-спектрометрах).

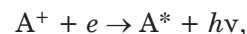
Цель данной публикации — краткое обобщение сведений о данных спектральных помехах в различных источниках возбуждения спектров (ИВС), способах их устранения и учета в аналитических измерениях.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПОМЕХИ

Тормозной и рекомбинационный континуум

Свободные электроны (e), присутствующие в нагретом газе, пролетая мимо ионов, изменяют скорость своего движения, что приводит в результате их ускорения или торможения (свободно-свободные переходы) к излучению световой энергии в широком спектральном диапазоне. Они также могут быть захвачены положительно заряженными ионами (A^+) и связаны (свободно-связанные переходы) с образованием нейтральных атомов в основном (A) или возбужденном (A^*) состоянии. Результатом данного процесса (рекомбинация ионов и свободных электронов)

является испускание электромагнитной энергии в виде кванта света



где h — постоянная Планка; ν — частота излучения. Данная энергия, равная сумме кинетической энергии свободного электрона и его энергии связи, может принимать всевозможные значения, так как в этом случае отсутствуют дискретные квантовые уровни, характерные для атомной системы и определяющие линейчатый характер ее спектров. До температуры около $4 \cdot 10^5$ К рекомбинационное излучение превышает по интенсивности тормозное излучение электронов [1]. Поэтому в традиционных ИВС, имеющих существенно более низкий уровень температур, во всех спектральных диапазонах их использования проявляется непрерывный эмиссионный спектр — континуум (бесструктурный фон), обусловленный своим происхождением, в первую очередь, процессам рекомбинации [2].

Интенсивность фонового сигнала тормозного и рекомбинационного излучения сильно растет с увеличением концентрации электронов и ионов и намного слабее зависит от температуры плазмы, уменьшаясь с ее увеличением [3]. Поэтому интенсивность непрерывного фона возрастает с повышением силы тока и плотности тока ИВС, а также с ростом давления газа, в атмосфере которого происходит разряд. Матричные элементы с низким первым потенциалом ионизации, вводимые в ИВС в высоких концентрациях, за счет рекомбинации вызывают значимое повышение уровня непрерывного фона. Отсутствие учета этого вида фона в спектре может привести к значительным погрешностям количественного анализа для проб подобного состава.

Рассеянный свет в спектрометре

Свет, отраженный от поверхности оптических элементов вне и внутри спектрометра (входная щель, линзы, призмы, зеркала, дифракционная решетка, приемник излучения и др.), а также рассеянный на неоднородностях от частиц пыли,

попадает на внутренние стенки кожуха спектрального прибора и, отражаясь от них, может дойти до входного окна приемника излучения, создавая спектрально неразложенный фон. Следовательно, данное излучение, возникающее внутри спектрометра, существенно отличается по длине волны от спектральной линии аналита, но может быть зарегистрировано на том же канале, что и аналитическая линия [4]. Рассеянный свет в спектрометре возникает в основном из-за несовершенств его оптической конструкции. Интенсивность этого фона определяется полным потоком излучения, вошедшим через входную щель в коллиматор спектрометра, и может быть достаточно большой и даже соизмеримой с интенсивностью слабых спектральных линий.

Этот эффект также зависит от образца, вводимого в ИВС, и особенно заметен, например, когда методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) анализируют растворы с высоким содержанием кальция и магния, т.е. элементов, имеющих очень интенсивные эмиссионные линии [4, 5]. Отмечено, например, что рассеянный свет от сильных спектральных линий Ca II 393,366 и 396,847 нм ограничивает определение алюминия в богатых кальцием растворах по аналитическим линиям с близкой длиной волны. Когда сильная спектральная линия элемента вблизи линии аналита вносит вклад в интенсивность аналитического сигнала, это принято называть ближним рассеянным светом (near stray light), в то время как далекий рассеянный свет (far stray light) обычно связан с дифракционной решеткой [4].

Молекулярные полосы

Молекулярный спектр возникает в результате изменения вращательной, колебательной и электронной энергий молекул. С повышением температуры газа последовательно ступенчато происходит возбуждение этих энергетических уровней, а затем диссоциация молекул. Из возбужденных состояний молекула может переходить в более низколежащие и самопроизвольно испускать кванты света, соответствующие переходам между комбинирующимися энергетическими уровнями [6]. Обычно разница между электронными уровнями молекулы составляет от 1 до 10 эВ, колебательными состояниями одного и того же электронного уровня — $\sim 0,25$ эВ, а между вращательными — только $\sim 0,005$ эВ. Поэтому возникающий спектр молекулярной эмиссии, который состоит из множества компонент колебательных и вращательных переходов, расположенных в ограниченном диапазоне спектра, принято называть полосатым молекулярным спектром (молекулярная полоса в отличие от линей-

чатого атомного спектра). В ряде случаев вращательная структура хорошо разрешена (линейчато-полосатый спектр), и тогда полоса представляет собой отчетливую последовательность отдельных линий [2]. Но часто эта структура спектрометром не разрешается, и молекулярная полоса выглядит как участок непрерывного спектра.

Например, радикалы ОН образуются как в сухой плазме ИВС (из попадающих в разряд водорода и кислорода), так и в «мокрой» плазме (из диссоциированных молекул воды), их интенсивный спектр наблюдается в диапазонах 281,0 – 294,5 и 306,0 – 324,5 нм. Сильные полосы углеродсодержащих молекул идентифицированы для образцов с высокими концентрациями углерода (органические растворители) [7]. Так, например, молекулярные полосы C_2 (полосы Свана) расположены в областях 593 – 620, 527 – 547 и 467 – 474 нм. Молекула C_2 испускает и на длине волны 232,5 нм (полоса Малликена). Очень сильные полосы циана (CN) преобладают в дуге постоянного тока, где азот захватывается из воздуха в столб горения угольной дуги. В АЭСА также часто наблюдаются интенсивные полосы радикалов NH 302,2 – 380,4 нм (336,0 нм — наиболее интенсивна) и NO 302,2 – 380,4 нм (336 нм — наиболее интенсивна).

Молекулярные полосы неорганического и органического происхождения создают на больших участках спектра сильные спектральные помехи (иногда называемые структурными спектральными помехами) атомным и ионным линиям определяемых элементов. Ситуация осложняется тем, что молекулярные полосы имеют множество компонент, распределенных в большом спектральном интервале. Например, при исследовании спектра полосы ОН в индуктивно-связанной плазме (ИСП) с помощью спектрометра высокого разрешения в области 250 – 450 нм было выявлено 418 ее компонент [8].

Крылья контуров спектральных линий

В случае, когда изменяется наклон фона в ограниченном спектральном диапазоне (дрейф наклона фона), причиной этого эффекта чаще всего является наличие рядом с аналитической линией сильной и широкой спектральной линии другого элемента, находящегося в пробе в высоких концентрациях, или возбуждаемой в ИВС компоненты молекулярной полосы [5]. Широкий контур спектральных линий в ИВС, работающих при атмосферном давлении, обусловлен уширением линий за счет эффектов Доплера, Лоренца (ударное уширение) или резонансных эффектов.

Доплеровское уширение обусловлено случайным движением атомов. Атомы в ИВС двигаются

в разных направлениях относительно приемника света и с несколько разными скоростями, поэтому излучение спектральных линий отдельных атомов регистрируется на несколько разных частотах (длинах волн) в зависимости от того, двигаются ли атомы к приемнику излучения или от него. Доплеровское уширение может составлять порядка 0,001 – 0,01 нм в зависимости от элемента и обуславливает гауссову форму контура спектральной линии. Интенсивность крыльев такого контура линий при этом быстро уменьшается, поэтому уширенная спектральная линия не вносит заметного вклада в фон (более чем 0,01 нм) [5]. С увеличением частоты излучения роль доплеровского фактора в уширении спектральных линий возрастает.

Ударное уширение от присутствия при атмосферном давлении окружающего газа обусловлено столкновениями между различными частицами и включает в себя связанное явление, которое называют штарковским уширением, вызванным столкновениями между возбужденными атомами и заряженными частицами, т.е. электронами и ионами. Такие столкновения вызывают изменение положения энергетических уровней в атомах (деформация и смещение электронных орбиталей), и, следовательно, энергия, необходимая для возбуждения атомов, также несколько изменяется: в результате меняются форма и ширина контура спектральной линии. В отличие от гауссовой формы интенсивность крыльев контуров линий при ударном уширении спадает гораздо медленней, и в конечном итоге ширина контура спектральной линии увеличивается. При температурах в ИВС 5000 – 6000 К влияние уширения от присутствующего газа даже меньше, чем доплеровское уширение, и обычно его можно игнорировать [5]. К наибольшему уширению спектральных линий приводит взаимодействие с заряженными частицами в плазме ИВС, т.е. штарковское уширение.

Значительное уширение наблюдается у резонансных линий атомов в однородном газе. Резонансными называют спектральные линии эмиссии, соответствующие электронным переходам возбужденных атомов на основной энергетический уровень. При столкновении излучающего атома с атомами того же сорта происходит резонансная передача энергии от излучающего к возбуждаемому атому, что вызывает сокращение времени жизни резонансного уровня и, следовательно, его уширение. Резонансный эффект вносит значительный вклад в интенсивность крыльев спектральных линий, поскольку он приводит к уширению крыльев и подавлению эмиссии в центре контура линии. Этот эффект, называемый в АЭСА самообращением спектральных линий,

возникает потому, что при более высоких парциальных давлениях атомов фотоны, испускаемые на пике частоты контура спектральной линии, наиболее вероятно будут поглощены окружающими атомами этого же элемента, в то время как вероятность поглощения фотонов, испускаемых на крыльях линий, значительно меньше. Например, резонансное уширение спектральных линий Ca II 393,36 нм и Ca II 396,85 нм приводит к спектральным помехам при определении алюминия по атомным линиям 394,40 и 396,15 нм, так что пределы обнаружения алюминия возрастают в присутствии высоких концентраций кальция.

Спектры, регистрируемые эшелле-спектрометром, двумерны. В этом случае спектральные помехи могут быть обусловлены крыльями линий и линиями других элементов, расположенными в спектре одного порядка дифракции близко от линии аналита, или наложением на аналитическую линию крыльев сильных спектральных линий элементов из ближайших порядков дифракции, расположенных выше или ниже аналитической линии в двумерном спектре. Для снижения этого вклада высота ячейки пикселя в детекторе должна быть уменьшена.

Дискретные помехи от спектральных линий других элементов

В АЭСА может наблюдаться частичное или даже полное (прямое) наложение атомных и ионных линий (линейчатые спектры) или разрешенных компонент молекулярных полос (квазилинейчатые спектры) на аналитическую линию. Когда спектральная линия аналита очень близко расположена к линии другого элемента или к компоненте молекулярной полосы, измеренный аналитический сигнал из-за наличия спектральной помехи представляет собой комбинацию интенсивности двух эмиссионных линий и уже не соответствует истинному содержанию аналита в пробе. Это может очень сильно повлиять на точность определения следовых и малых содержания элементов. Следовательно, измерения интенсивности аналитических линий должны предполагать возможность узкодиапазонных спектральных помех, а в случае проявления таких помех их нужно устранять или учитывать, чтобы получить истинную интенсивность спектральной линии аналита.

Спектральные помехи от дискретных линий наблюдаются, если различие длин волн регистрируемой и мешающей линий меньше спектрального разрешения прибора. Причиной возникновения таких спектральных помех в общем случае могут служить:

другие элементы, присутствующие в пробах (компоненты матрицы, элементы с большим числом интенсивных линий в спектре);

примеси вносимых реагентов и растворителя; загрязнения системы ввода пробы;

эффект «памяти»;

атмосфера разряда;

материал электродов.

Уровень данных спектральных помех зависит от химического состава образца, конструкции пробоподающего устройства, вида газа, используемого в приборе, и разрешения спектрометра. Помехи от атмосферы, растворителя и материала электродов обычно постоянны, но они ухудшают пределы обнаружения элементов и обуславливают достаточно высокий фоновый сигнал и шум. Остальные спектральные помехи усиливаются с повышением концентрации мешающих элементов в образце. Действие всех помех возрастает при уменьшении разрешения спектрального прибора.

Когда в качестве атмосферы ИВС используют воздух и азот, эффект дискретных спектральных наложений от линий кислорода и азота минимален. Но аргон, являющийся плазмообразующим газом в методе ИСП-АЭС и не создающий спектральных помех в ультрафиолетовом диапазоне, дает достаточно много спектральных линий в области 300 – 780 нм и далее. Например, около 200 линий аргона наблюдается в диапазоне от 350 до 450 нм. В ближнем инфракрасном диапазоне возбуждаются очень интенсивные и широкие аргоновые линии, что ограничивает применимость этой техники при определении галогенов и других неметаллов [9]. В случае использования гелия в качестве плазмообразующего газа такие сложности отпадают [10]. Для дуговой плазмы в атмосфере инертных газов наблюдаются такие же закономерности.

При частичном наложении мешающей дискретной линии на аналитическую происходит изменение формы контура аналитической линии (одностороннее) и ее измеряемой интенсивности. При прямом наложении мешающей дискретной линии на аналитическую изменение формы контура последней фактически малозаметно, но интенсивность линии увеличивается. Помехи от наложения спектральных линий могут быть устранены только путем выбора альтернативных линий или применения специальных приемов коррекции помех.

Спектральные помехи в различных источниках возбуждения спектров

В пламенах спектральные помехи создают молекулярные полосы, принадлежащие продук-

там сгорания газовой смеси (CO , CH , CO_2 , NO , OH и др.), а также полосы молекул солей (галогенидов) и оксидов металлов (CaO , SrO и др.), входящих в состав анализируемой пробы и не полностью продиссоциировавших в пламени. Максимум интенсивности систем полос в углеводородных пламенах находится около 500 нм, т.е. в области, где расположены аналитические линии многих элементов, определяемых методом эмиссионной фотометрии пламени.

Дуга постоянного тока реализует электрический нагрев для испарения образца в электроде низковольтного разряда с эффективной температурой возбуждения 4500 – 8000 К. Дуговой разряд сам по себе имеет низкий рекомбинационный фон (слабее, чем в искровых разрядах) [11]. Но присутствие в дуговом разряде значительных количеств переходных элементов с плотной системой энергетических уровней (Fe , Cr , V , Ti , Mo , Ni , Co) способствует возникновению интенсивного непрерывного фона в ультрафиолетовой области спектра [3]. Заметное усиление непрерывного фона происходит при введении в плазму дуги значительных количеств легкоионизируемых элементов. Дополнительным сильным источником непрерывного фонового излучения являются сильно разогретые концы графитовых электродов, испускающие подобно черному телу, а также раскаленные частицы электродов и неиспарившиеся конденсированные частицы пробы, попавшие в зону возбуждения. Этот фон особенно интенсивен в видимой и инфракрасной областях спектра. Поэтому непрерывный спектр интегрально дает наибольшую часть излучения дуги. С увеличением температуры в дуговом разряде интенсивность непрерывного фона, как правило, быстро растет, опережая увеличение интенсивности спектральных линий.

Высокую интенсивность молекулярного фона в дуге постоянного тока с графитовыми электродами [12] обеспечивают, в первую очередь, полосы CN с кантами полос 421,6, 388,3 и 359,0 нм, оттененными в синюю область, а также полосы NO , CO , C_2 , N_2 , O_2 , CH , NH и OH , оксидные полосы элементов, входящих в состав пробы (SiO , VO , TiO , LaO и др.). Молекулярный фон, особенно в области кантов полос, часто является наибольшей помехой для обнаружения слабых аналитических линий. Во многих случаях отдельные участки молекулярного фона вследствие недостаточного разрешения их структуры могут быть неотличимы от непрерывного фона [3].

В высоковольтном импульсном разряде *искры* образец испаряется электронно-ионной бомбардировкой, возбуждение атомов и ионов происходит при температуре до 10 000 К и рекомбинационный фон выше, чем в дуговом разряде.

Эмиссионный спектр плазмы в первые 5 – 10 мкс, т.е. на стадии пробоя, содержит обычно непрерывный фон, молекулярные полосы газообразных веществ (N_2 , CO, CO_2) и атомные линии элементов, составляющих атмосферу разряда. Эмиссионные линии металлических электродов появляются в конце стадии пробоя и наблюдаются более 40 – 50 мкс от момента искрового пробоя [11].

Для дуговых плазменных разрядов известно два основных типа ИВС: разряд, горящий в камере (дуга, стабилизированная стенками), и дуга с открытыми электродами. В настоящее время наиболее широко используются открытые системы. Непрерывная фоновая эмиссия от столба дугового разряда, обусловленная большой плотностью электронов и ионов, высока, и это является недостатком плазматронов. Поэтому аналитические наблюдения обычно проводят вне этой области «на хвосте» плазмы или близко к зоне ввода образца в плазму, где плотность атомных паров наиболее высока [11]. Молекулярные эмиссионные помехи от попадающего воздуха в трехэлектродном аргоновом плазменном дуговом разряде [13] незначимы, но наблюдаются помехи от углерода в случае органических растворов. Резонансные линии кальция дают помехи рассеянного излучения.

Фоновая эмиссия ИСП связана обычно с континуумом и наложением атомных линий и молекулярных полос. Например, наибольшие проблемы при работе с ИСП континуум доставляет в области ~200 нм. Свет, излучаемый легкоионизируемым матричным компонентом алюминием в диапазоне 190 – 220 нм, является рекомбинационным, и его проявление в спектрах ИСП мешает определению многих элементов в этой спектральной области. Фоновый дискретный спектр ИСП в ближней инфракрасной области содержит большое число интенсивных широких линий аргона, которые ограничивают возможность определения следовых количеств галогенов и других неметаллов в этом диапазоне. Замена аргона на гелий очищает спектр в красной и инфракрасной областях, что снижает остроту этой проблемы. Присутствие раствора пробы в ИСП влияет на свойства разряда и, следовательно, на интенсивность сигнала и фона. Органические растворители в области 400 – 800 нм дают более высокий фон, чем вода, из-за присутствия углеродсодержащих веществ [11].

Микроволновая плазма имеет более низкую температуру по сравнению с ИСП, и поэтому в ее спектре очень сильно проявляются молекулярные полосы. В молекулярном спектре появляются интенсивные канты полос с оттенением в коротковолновую или длинноволновую область в

зависимости от природы колебаний в молекулах [14]. Две сильные полосы OH при 281 и 306 нм, а также полоса NH при 336 нм создают наибольшие проблемы в микроволновой плазме. Основной вклад фоновой эмиссии в ультрафиолетовом диапазоне обеспечивают молекулярные полосы NO, OH и NH и абсорбционная полоса O_2 в области длин волн меньше 200 нм. Могут наблюдаться спектры других двухатомных молекул (N_2 , N_2^+ , C_2 , CH, CO, CO^+ , CS, SO), в том числе ионизированных, которые образуются в разряде в результате различных термохимических реакций с участием рабочего газа, органических веществ, воды и углекислого газа. В области 190 – 250 нм наблюдается рост в интенсивности непрерывного фона с увеличением длины волны [14].

Электрические разряды низкого давления являются холодными (низкая температура тяжелых частиц), и спектральные линии испытывают только минимальное доплеровское и лоренцево уширение [11]. Поэтому они имеют малую ширину контура, незначительное самопоглощение и самообращение. Спектральные помехи не создают больших проблем в АЭСА с тлеющим разрядом [15].

В лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС) (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) при воздействии единичного лазерного импульса на поверхность пробы возникает лазерная плазма, которая затем распадается в течение нескольких микросекунд [16]. Сразу после возникновения плазмы наблюдается непрерывный спектр тормозного и рекомбинационного континуума, а затем — спектр ионов. По мере распада плазмы происходит затухание непрерывного фона, интенсивность которого спадает быстрее, чем у спектральных линий, и наблюдаются спектры нейтральных атомов и в конечном счете — простых молекул, образующихся при соединении атомов (C_2 , CN, OH, NH, AlO, YO и др.). Чувствительные резонансные линии в спектре испытывают уширение и самопоглощение.

УСТРАНЕНИЕ И УЧЕТ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПОМЕХ

При проведении различных измерений требуется отправная точка сравнения: ноль или базовая линия. В количественном АЭСА широкодиапазонные спектральные помехи могут возникать на всех длинах волн, что требует обязательного определения стартовой точки измерения истинной интенсивности аналитических спектральных линий. В простейших случаях концентрацию аналита находят по его «чистому» сигналу, полученному вычитанием фона из пол-

ного сигнала. Признание существования фона в спектре и эффективность его коррекции имеют очень важное значение для обеспечения правильности и точности анализа [11].

Различные физические и приборные факторы влияют на появление суммарного широкодиапазонного фонового сигнала на длине волны и вблизи аналитической линии. Некоторые из этих факторов являются постоянными, в то время как другие могут вызывать изменение фона от образца к образцу [7]. Совместное действие различных факторов может привести к тому, что непрерывный фон в окрестности аналитической линии может наблюдаться в виде гладкого линейного фона (постоянная интенсивность фона), линейного наклонного фона, монотонного нелинейного фона и сложного структурированного фона, который может включать узкодиапазонные дискретные помехи от элементов, спектр которых богат линиями. В ряде случаев удается установить причину появления широкодиапазонного фона и найти способ его устранения или учета.

Фоновая коррекция является практически обязательной при проведении количественного АЭСА с помощью различных ИВС. В методе ИСП-АЭС принято оценивать количественную меру уровня фона как «эквивалентную концентрацию фона» (*Background Equivalent Concentration — BEC*), которая определяется как концентрация данного элемента, дающая ту же интенсивность аналитической линии, что и фон, измеренный на данной длине волны [17]. Величина *BEC* не является пределом обнаружения элемента, но она успешно используется в качестве индикатора величины сигнала элемента по отношению к фону: чем меньше значение *BEC*, тем ниже предел обнаружения элемента.

По аналогии с *BEC* в АЭСА для оценки уровня спектральных помех можно использовать «эквивалентную концентрацию помехи» (*Interference Equivalent Concentration — IEC*), которая может быть определена как концентрация аналита, обеспечивающая такую же интенсивность сигнала, как и помеха [13]. *IEC* показывает степень проявления спектральных помех и может наглядно служить индексом улучшений, полученных при использовании системы подавления или учета спектральных помех в данном конкретном случае анализа.

Рассеянный свет в спектрометре

Для уменьшения интенсивности данного вида фона внутренние стенки кожуха спектрального прибора обычно покрывают черной матовой краской, а в ряде приборов внутри кожуха (а также внутри труб входного коллиматора и камеры) устанавливают специальные диафрагмы и экра-

ны, которые препятствуют попаданию на фотоприемник отраженного и рассеянного света. В кассетной части спектрографов непосредственно перед фотопластинкой устанавливали щелевые диафрагмы, которые оставляли открытой только экспонируемую часть фотопластинки (спектрограф СТЭ-1). Для снижения уровня рассеянного света внутри спектрометров рекомендуется периодически очищать поверхности их оптических элементов от пыли. Интенсивность рассеянного излучения от дифракционной решетки резко снижается вплоть до нуля, если в спектрометре используются голографические решетки [4]. Рассеянное излучение от сильных эмиссионных линий компонентов пробы может быть существенно уменьшено разбавлением пробы.

Вклад рассеянного света в суммарный фоновый сигнал снижается по мере совершенствования и усложнения атомно-эмиссионных спектрометров. Вклад рассеянного света в аналитический сигнал учитывают при наблюдении спектральной окрестности аналитической линии (сканирование спектра или регистрация линейными (матричными) твердотельными полупроводниковыми детекторами) одновременно с другими широкодиапазонными спектральными помехами. Опробованные ранее аппаратные способы учета рассеянного света (например, интерференционная модуляция) практического развития не получили [5].

Спектрометры высокого разрешения

Помехи от близко расположенных к аналитической спектральных линий других элементов могут быть сведены к минимуму при уменьшении ширины спектральной щели или использовании более высоких спектральных порядков дифракционной решетки, если это предусмотрено в спектрометре. Необходимость разделения близко расположенных спектральных линий привела к созданию и промышленному выпуску спектрометров высокого разрешения, обладающих преимуществами при анализе спектрально-сложных материалов за счет расширения возможностей выбора аналитических линий, свободных от спектральных помех, и понижения интенсивности широкодиапазонного фона. Поэтому сейчас ряд компаний производит спектрометры высокого разрешения сканирующего или одновременно действия, оснащенные полупроводниковыми твердотельными одно- и двумерными детекторами. Такие спектральные приборы создаются на основе двойных монохроматоров или эшелле-спектрометров со скрещенной дисперсией. Одним из способов получения высокого разрешения является использование спектрометров с большим фокусным расстоянием (более 1 м).

Из-за больших размеров такие спектрометры являются дорогостоящими и обычно наиболее сильно страдают от дрейфа сигнала [18]. Это служит, например, ключевой причиной того, что коммерчески доступные оптические системы атомно-эмиссионных спектрометров с ИСП обычно работают при среднем разрешении.

Лучшие спектральные линии, которые нельзя использовать при среднем разрешении спектрометра, могут успешно применяться при высоком разрешении, что позволяет улучшить пределы обнаружения элементов. Отмечено, что при использовании прибора высокого разрешения удается снизить предел обнаружения элемента для индивидуальной линии до трех раз по сравнению с приборами среднего разрешения [19]. Прямое спектральное наложение может быть скорректировано, когда большее разрешение спектрального прибора может снизить спектральную помеху.

Однако существует практический предел спектрального разрешения, который невозможно превзойти: он определяется естественной шириной спектральных линий и степенью их уширения. Кроме того, даже с использованием монокроматоров высокого разрешения не всегда удается найти чувствительные аналитические линии, свободные от спектральных помех, для определения микроэлементов в конкретных сложных по химическому составу веществах и материалах.

Операционные условия анализа

Непрерывный и дискретный фон в спектре можно уменьшить или даже устранить, регулируя операционные условия работы ИВС.

В *дуговом разряде* управлять интенсивностью спектральных линий и фона в некоторых пределах можно регулированием балластного сопротивления, выбором расстояния между электродами, их формы и полярности, изменением атмосферы разряда и вводом в пробу добавок, влияющих на его температуру. Так, например, для устранения сильно мешающих полос CN в случае горения дугового разряда с графитовыми электродами на воздухе применяют аргоновую, гелиевую, кислородную, углекислотную или аргон-кислородную атмосферу разряда. Этот способ особенно эффективен для определения редкоземельных элементов, имеющих сильные спектральные линии в области циановых полос. При использовании инертной атмосферы дугового разряда вместе с понижением молекулярного фона уменьшается и интенсивность всех спектральных линий, поскольку инертные газы обладают высоким первым потенциалом ионизации, но во многих случаях отношение сигнал/фон уве-

личивается. Непрерывный фон от нагретых до высоких температур концов электродов просто устранить их экранированием. При возникновении сильного непрерывного фона от переходных элементов рекомендуется разбавление пробы, если оно значительно не ухудшает пределы обнаружения примесных элементов [3].

Введение в плазму угольной дуги, горящей на воздухе, заметных количеств легкоионизируемых элементов (в том числе и носителей) обычно сопровождается ослаблением молекулярного фона за счет снижения температуры плазмы и уменьшением концентрации возбужденных молекул [3]. Эффект увеличивается с понижением первого потенциала ионизации элемента-добавки и зависит от химической формы соединения добавки. Количество вводимого легкоионизируемого элемента должно быть оптимизировано, чтобы не вызывать одновременного увеличения непрерывного рекомбинационного фона.

Использование в дуговых разрядах спектроскопических буферов и носителей для модификации летучести аналитов и их матриц приводит к временному разделению эмиссии аналита и фона и, следовательно, к возможности улучшения соотношения сигнал/фон [11]. С другой стороны, эти химические вещества могут генерировать или увеличивать спектральный фон и загрязнять аналит, поэтому необходим их тщательный подбор.

Временное разрешение индивидуальных разрядов может быть использовано для дискриминации части непрерывного фона в *искровых разрядах* [11].

Лучшим способом улучшения соотношения сигнал/фон в *дуговых плазматронах* является использование различных вариантов многофакторной оптимизации с варьированием горизонтальной и вертикальной позиций наблюдения, скорости потоков газа, концентрации пробы и буфера. Наиболее критичной является скорость подачи газа [11].

Величина фонового сигнала, наблюдаемого на определенной длине волны, как и интенсивность аналитических линий, зависит от основных параметров ИСП, включая плазменную конфигурацию, вкладываемую высокочастотную мощность, скорости потоков газа и подачи раствора пробы, способ наблюдения плазмы. Поскольку соотношение интенсивностей аналитической линии и окружающего фона непосредственно влияет на предел обнаружения аналита, всегда важно оптимизировать операционные параметры плазмы, причем оптимальные для определения одного и того же элемента условия плазмы могут быть различны в зависимости от выбранной длины волны. Например, оптимальные

по пределу обнаружения операционные условия плазмы для определения алюминия по ионной линии 167 нм будут отличаться от условий, требуемых для его атомной линии эмиссии 396 нм. Считается, что как только оптимальные параметры плазмы установлены, в дальнейших измерениях фон аргоновой плазмы будет относительно постоянным, и его коррекция обычно не вызывает трудностей [7].

Молекулярные полосы органических растворителей могут быть ослаблены путем добавления кислорода к аргону в ИСП, но это приводит к появлению интенсивного спектра оксида углерода в области длин волн менее 240 нм, т.е. данный прием не является универсальным при удалении спектральных помех от органических матриц. Снижения помех при наложении компонент молекулярных полос можно добиться также изменением операционных параметров. Например, в работе [20] отмечено, что спектральная помеха на линии Fe 238,204 нм от компоненты молекулярной полосы NO может быть уменьшена снижением высоты зоны наблюдения плазмы или увеличением скорости пробоподающего потока аргона. Как правило, спектральные помехи от молекулярных полос существенно снижаются с повышением «жесткости» плазмы.

Использование криогенной десольватации аэрозоля позволило полностью удалить спектральные помехи от полос ОН в ИСП-АЭС [21]. При этом показатель *IES* был снижен для аналитических линий Bi, Al и V в 5 – 12 раз, а линейный динамический диапазон был расширен в 5 – 10 раз в область низких концентраций элементов. Этот способ, по мнению авторов, может быть использован для удаления молекулярных помех NH или NO и помех от других растворителей, особенно органических.

Влияние молекулярных помех от растворителя в ИСП можно устранить также электротермическим испарением пробы [11], хотя испарение матрицы образца может создать новую фоновую эмиссию.

В методе ИСП-АЭС достаточно давно применяли следующие приемы борьбы со спектральными помехами без выяснения их природы [4]:

1) способ добавок для градуировки и количественного анализа, когда постоянную известную концентрацию аналита вносят в градуировочный раствор и пробу: способ дает надежные результаты, но требует больших затрат труда и времени, что снижает преимущества ИСП-АЭС, являющегося экспрессным методом анализа;

2) способ градуировочного графика с матричным согласованием для градуировочных образцов и проб: это трудный и затратный путь проведения анализа, поскольку необходимо обеспечить

полное соответствие матричного состава всех градуировочных образцов и проб;

3) способ вспомогательного градуировочного графика или поправочного коэффициента: для коррекции спектральных помех предварительно получают дополнительный график спектральных поправок в координатах «Концентрация мешающего элемента — Кажущаяся концентрация аналита» [22] и с его помощью вводят поправки.

В *микроволновой плазме* для снижения интенсивности фоновых молекулярных полос ОН часто используют десольватацию аэрозоля пробы [14].

В методе *лазерной искры* временное разрешение излучения плазмы позволяет выделить промежутки времени («окно»), в котором преобладают изучаемые аналитические сигналы над непрерывным тормозным и рекомбинационным фоном [16]. При этом задают время задержки от начала лазерного импульса до открытия «окна» определенной длительности, в течение которого регистрируют сигнал. Для улучшения соотношения сигнал/фон используют двухимпульсный способ возбуждения лазерного спектра.

Коррекция широкодиапазонных спектральных помех

Одним из самых важных и сложных этапов в коррекции фона при разработке новой методики анализа является точная идентификация вида фонового сигнала и его измерение. При использовании приборов со встроенной автоматической коррекцией фона этот этап может оказаться, по иронии судьбы, более сложным, чем в случае простой «ручной» коррекции фона, и может даже привести к ошибочным выводам, если процедура автоматической коррекции фона не полностью понятна пользователю. Если фон низкий и воспроизводимый, а сигнал аналита относительно большой, коррекция фона может быть осуществлена просто путем вычитания поправки холостого опыта или «обнуления» прибора с использованием холостой пробы. Когда фон большой и неустойчивый по отношению к аналитическому сигналу, т.е. вблизи предела обнаружения элемента, тогда необходима сложная обработка сигнала или даже химическое отделение аналита от его матрицы [11].

Во всех случаях для получения истинной интенсивности аналитических спектральных линий, когда фон вносит существенный вклад в их суммарную интенсивность, необходимо его измерение на длине волны линии определяемого элемента или непосредственно вблизи нее.

Внепиковая (off-peak) коррекция фона

Внепиковая коррекция широкодиапазонных спектральных помех является самой старой формой коррекции фона, используемой до настоящего времени в различных ИВС, в том числе и ИСП. В простейшем случае, когда непрерывный фон, смежный с пиком аналита, постоянен по длине волны в окрестности аналитической линии, измерения фона в одной точке с помощью сканирующего спектрометра или спектрометра с линейными (матричными) полупроводниковыми детекторами и его автоматического вычитания из интенсивности в максимуме сигнала достаточно для вычисления «чистой» интенсивности полезного сигнала и получения концентрации аналита. Необходимо подчеркнуть, что в данном случае фон измеряют именно вне аналитической линии (off-peak). Вариации уровня фона от образца к образцу при такой одноточечной коррекции фона и аналитического пика также легко учесть. Природа фона и подходящая точка фоновой коррекции могут быть быстро определены путем сканирования в области аналитической линии репрезентативного образца, стандартного образца во время разработки методики анализа [7, 23].

Однако проявления широкодиапазонного фона редко бывают столь же простыми, как в предыдущем случае. Близость аналитической линии к крыльям уширенной линии мешающего элемента приводит к линейному, но наклонному фону, интенсивность которого снижается или увеличивается с изменением длины волны. В этом случае измерение фона только в одной точке приведет к ошибочному результату, и для точного определения фона необходимы две точки, расположенные с двух сторон от аналитической линии на примерно равных расстояниях от центра ее контура [7, 23]. Поскольку измеряют один сигнал на длине волны линии аналита и два сигнала на близких длинах волн для определения фона, такой способ иногда называют трехточечной коррекцией фона. Среднее значение этих измерений или их средневзвешенное значение, если точки измерения фона находятся на неравных расстояниях от пика, вычитают из пиковой интенсивности аналитической линии.

В случае наблюдения эмиссионного континуума, сильно зависящего от концентрации матричного элемента, можно перейти к другой области спектра, где есть чувствительная линия определяемого элемента, но эффект дрейфа фона проявляется в значительно меньшей степени или вообще не обнаруживается.

Для изогнутой формы фона трехточечная коррекция будет лишь приблизительной [23]. Тем не менее проведение нескольких измерений

в спектральном окне, центрированном на длине волны аналита, позволяет использовать для учета фона методы корреляции или цифровой фильтрации. Можно также математически преобразовать координаты графика (интенсивности или длины волны), чтобы линеаризовать фон.

При более сложных формах фона, смежных с пиком аналита, и при структурированном фоне такие способы коррекции не подходят из-за большей неточности [23]. Изменение содержания матричных элементов от образца к образцу также затрудняет поиск подходящих точек измерения фона, которые могут удовлетворять всем изменениям фона, наблюдаемым во время анализа [7]. Этот тип помех можно устранить только с помощью спектрометра высокого разрешения, с использованием математической аппроксимации формы фона или методов многомерной статистики.

Ограничения внепиковой коррекции фона следующие:

- точки коррекции фона должны быть установлены вручную;

- коррекция весьма чувствительна к спектральным помехам при вариации состава проб;

- точная и наиболее желательная коррекция фона может быть достигнута только при действительно одновременных измерениях на разных длинах волн, соответствующих контуру спектральной линии и фону, т.е. обычно центру и крыльям спектральной линии [24].

В случае гладкого линейного фона одновременные измерения можно легко выполнить с помощью двухканального спектрального прибора. При использовании одноканального (сканирующего) спектрометра фон корректируют по разнице между измерениями интенсивности в центре и на крыльях спектральной линии, выполненными с небольшим интервалом времени. При непрерывном вводе проб с постоянным расходом (распыление раствора пробы) в этом случае временная разница измерений в нескольких секунд не приводит к большим погрешностям учета фона. Однако при получении спектра эмиссии конденсированной пробы в случае дугового, искрового, тлеющего разрядов и лазерной искры, когда проба расходуется, а участки воздействия разрядов на пробу непрерывно меняются, такая неодновременность измерений может привести к значительным погрешностям результатов. В этом случае, а также при наличии фона сложной формы лучшим способом его коррекции является одновременная регистрация спектра в некотором диапазоне, включающем центр и крылья аналитической линии, с помощью твердотельных полупроводниковых приемников излучения.

Упомянутые выше приемы коррекции спектральных помех от непрерывного фона и крыльев спектральных линий или компонент молекулярных полос отличаются исключительной простотой, однако наблюдается увеличение погрешности измерений в случае наклонного и изогнутого фона, анализа проб со сложной матрицей, при последовательном измерении интенсивности фона и аналитической линии [5].

Квазиодновременные измерения амплитуды максимума спектральной линии и фона с помощью одноканального прибора можно проводить с использованием техники модуляции по длине волны, выполняемой с частотой от единиц до сотен Гц [23 – 25]. В этом случае периодически очень быстро перемещают спектр относительно выходной щели монохроматора туда и обратно с помощью колеблющейся выходной щели, зеркала на выходе или, чаще всего, кварцевой пластинки перед входной [25] или выходной [24] щелью с синхронным детектированием сигнала в пределах небольшого спектрального интервала. Когда луч света перпендикулярен кварцевой пластине, пучок света проходит через нее без каких-либо отклонений и спектрометр измеряет длину волны в центре спектральной линии. Когда кварцевая пластина поворачивается на небольшой угол, луч света сдвигается вбок, и уже излучение с другой длиной волны достигает выходной щели. Изменение длины волны ($\Delta\lambda$) связано со смещением светового пучка.

При использовании техники модуляции длины волны полезная информация заключена в разнице интенсивностей на двух различных длинах волн. Поэтому при дифференцировании сигнала, когда регистрируют изменение спектральной интенсивности в зависимости от длины волны (первая производная), для узких спектральных линий, интенсивность которых больше меняется с длиной волны, значения производной выше по сравнению с более широкими спектральными полосами и фоном. При этом форма фона гораздо менее существенна, если только фон значительно уже, чем спектральная линия: форма фона может меняться от пробы к пробе, но это не оказывает почти никакого влияния [23]. Приборы с техникой модуляции по длине волны позволяют получить более высокое отношение сигнал/шум при измерении «шумящих» (флуктуирующих) сигналов [23].

Коррекция фона под спектральным пиком (under-peak)

Поскольку химический состав матрицы анализируемого материала от образца к образцу может отличаться, фоновый широкодиапазонный сигнал может изменяться как по интенсивности,

так и по структуре. В связи с этим возникла потребность в разработке сложных, но быстрых и точных средств коррекции такого фона независимо от матрицы выборки [7].

Программное обеспечение ряда современных спектрометров с ИСП и микроволновой плазмой уже использует для коррекции фона сложной формы специальный математический алгоритм, создающий во время экспериментальной градуировки модель фоновых сигнала под пиком аналита (under-peak) [7]. Одновременная регистрация спектра в широком диапазоне с помощью полупроводниковых твердотельных детекторов позволяет проводить последующую полиномиальную интерполяцию фоновых сигнала, создавая его математическую модель, которая учитывает неструктурированный фон континуума, наложение крыльев сильных спектральных линий, пик аналитической линии и пики потенциально мешающих спектральных линий слева и справа от аналитической (в модели рассматриваются гауссовы пиковые компоненты). Оптимизация математической модели методом итераций позволяет удалить компонент пика аналита из математического уравнения, оставляя только модель для учета фона. При анализе для каждого анализируемого образца автоматически рассчитывают вклад спектральных помех в аналитический сигнал. По сведениям разработчиков, модель обеспечивает быструю и точную коррекцию фона в масштабе реального времени [7].

В других вариантах программного обеспечения приборов ИСП-АЭС, а также при одновременной регистрации спектра в широком диапазоне в районе аналитической линии предусмотрено предварительное создание математической модели этого участка спектра, включающей отдельно экспериментальные индивидуальные спектры чистого определяемого элемента, холостого раствора и индивидуальных мешающих элементов матрицы. Затем при проведении анализа реальных проб с помощью этой модели осуществляют корректировку спектральных помех — вычитание из экспериментально полученного спектра пробы ранее зарегистрированных спектров холостой пробы и матричных элементов. Это позволяет определять индивидуальную эмиссию аналита в сложных матрицах [5]. Данный способ, по мнению авторов работ, практически не зависит от концентрации мешающих элементов и условий возбуждения спектров. Обязательным условием его применения является использование тех же самых параметров спектрального прибора (разрешение, градуирование по длинам волн), что и при предварительном сборе спектральной информации.

Выбор спектральных линий

Степень спектральной помехи и химический состав образцов связывает между собой показатель критического отношения концентраций (Critical Concentration Ratio — *CCR*), который определяется как отношение концентраций мешающего элемента *i* и аналита *a*, при котором отношение соответствующих интенсивностей спектральных линий (I_i/I_a) равно единице. Если измеренное отношение концентраций превышает *CCR*, интенсивность мешающей линии будет выше, чем аналитической, и это будет ухудшать точность анализа.

Для аналитических измерений всегда желательно подбирать и использовать линии, свободные от спектрального наложения. В разных спектральных источниках возбуждается различный набор спектральных линий. Сложность спектров определяется разрешением спектрометров и матричным составом пробы. Например, спектры *d*- и *f*-элементов содержат множество линий. Разнообразный химический состав проб экологического, металлургического и геологического происхождения также затрудняет выбор аналитических линий.

При разработке методик анализа конкретных продуктов необходимо предварительно тщательно изучить возможные спектральные помехи, пользуясь таблицами и атласами спектральных линий, собственными экспериментальными данными и описанными литературными рекомендациями для конкретных аналитических случаев.

В классическом АЭСА существует множество таблиц и атласов спектральных линий, опубликованных с начала прошлого века, в том числе и в нашей стране [26]. К настоящему времени среди самых известных подобных справочных материалов необходимо отметить:

таблицы длин волн Массачусетского технологического института (Massachusetts Institute of Technology — MIT, США) [27], содержащие ~110 000 спектральных линий, наблюдаемых в дуговых и искровых ИВС;

русские таблицы спектральных линий [28], изданные неоднократно в нашей стране и за рубежом, содержащие около 52 000 линий в диапазоне 200 – 800 нм, возбуждаемых в дуге, искре и различных газоразрядных трубках;

таблицы Национального бюро стандартов США (NBS) [29 – 31], содержащие 39 000 линий в диапазоне 200 – 900 нм также для дуговых и искровых ИВС.

В этом же списке необходимо указать очень полезную книгу по совпадению спектральных линий [32], позволяющую быстро отследить воз-

можные дискретные спектральные помехи также в условиях дуговых и искровых разрядов.

На современном этапе наибольшее значение приобретают электронные базы спектральных линий. Здесь в первую очередь необходимо отметить базу данных атомных спектров Национального института стандартов и технологий (National Institute of Standards and Technology — NIST, США) [33], содержащую наиболее важные и часто используемые атомно-спектроскопические данные для ~12 000 спектральных линий нейтральных и однократно ионизованных атомов всех элементов от водорода до эйнштейния ($Z = 1 - 99$). Данная база отдельно включает линии, наблюдаемые в спектре лазерной искры [34]. Метод ЛИЭС сейчас бурно развивается, и число ежегодных публикаций в этом направлении АЭСА в настоящее время существенно больше, чем для метода ИСП-АЭС. Следует также отметить информационную систему «Электронная структура атомов» [35, 36] Новосибирского государственного университета.

Появление и внедрение в аналитическую практику новых ИВС, спектр которых существенно отличается от возбуждаемого в традиционных ИВС, потребовала создания новых отдельных таблиц и атласов спектральных линий, как, например, уже указано выше для метода ЛИЭС [34].

Спектр излучения ИСП отличается значительно большим количеством возбуждаемых атомных и ионных спектральных линий, чем наблюдается в дуговых и искровых ИВС. Уже в самом начале развития метода ИСП-АЭС агентством ЕРА (Environmental Protection Agency, США), активно работающим и в области аналитической химии, были изданы таблицы спектральных линий 70 элементов [37]. В 1980 г. были опубликованы в двух томах таблицы для метода ИСП-АЭС [38] и атлас спектральных помех для ИСП-спектроскопии [39]. Расширенные таблицы [40], изданные в 1985 г., поставлялись вместе с первыми коммерческими атомно-эмиссионными ИСП-спектрометрами и пользуются популярностью до сих пор. Появились отдельные атласы для некоторых радиоактивных элементов, активно используемых в атомной промышленности: нептуния [41], плутония [42], технеция [43]. В 2000 г. был издан атлас спектров высокого разрешения для редкоземельных элементов [44].

Программное обеспечение современных приборов содержит электронные базы данных спектральных линий, в которых представлены и выявленные потенциальные спектральные помехи линий элементов (указаны длина волны и интенсивность) и молекулярных компонент. Это позволяет выбрать требуемые по чувствительности оп-

ределения линии, практически свободные от спектральных помех, чему также способствует предварительная информация о составе анализируемых проб, если она известна. В ряде случаев информация о спектральных линиях в программном обеспечении продублирована удобными книгами [45].

Авторы таблиц [46] много занимались развитием АЭСА с использованием тлеющего разряда (Glow Discharge — *GD*) и поэтому данные таблицы, выпущенные в виде книги и на CD-ROM, являются, по-видимому, наиболее полными для *GD*. Микроволновая плазма из-за низкой температуры разряда имеет достаточно бедный спектр атомной и ионной эмиссии. Наиболее часто употребляемые аналитические линии приведены в книге [14].

Для идентификации помех от компонент молекулярных полос широко используются популярные таблицы [47, 48].

Легче всего подобрать спектральные линии, свободные от спектральных наложений, при использовании приборов с хорошим спектральным разрешением. Например, в работе [49] было показано, что использование эшелле-спектрометра с разрешением 0,005 – 0,02 нм вместо традиционного спектрометра с оптической схемой Пашена – Рунге (0,03 нм) позволяет устранить 75 – 100 % спектральных помех при определении элементов в металлургических матрицах. Применение высоких порядков дифракции эшелле-спектрометров позволяет существенно улучшить разрешение приборов и снизить вероятность спектральных помех.

Выпуск приборов с эшелле-оптикой и разделением порядков поперечной дисперсией, малогабаритных матричных твердотельных полупроводниковых детекторов, а также использование персональных компьютеров в управлении прибором серьезно изменили процедуру получения аналитических сигналов и их обработку. Подобные приборы, использующие множество различных порядков дифракции, резко увеличили количество спектральных линий, которые можно использовать в рутинном анализе, позволили одновременно измерять большое число сигналов различных элементов и фона [5].

Однако в некоторых практических случаях для устранения спектральных помех требуется очень высокое разрешение спектрометра, не реализуемое с помощью промышленных приборов [50].

В последние годы в АЭСА начали достаточно широко использовать область вакуумного ультрафиолета, где наблюдается меньше наложений спектральных линий, а увеличение непрерывного фона, вызванное высоким содержанием мат-

ричного элемента, легко учитывается [5]. Использование далекого ультрафиолетового спектрального диапазона также полезно при определении высоких концентраций элементов в пробах по малоинтенсивным спектральным линиям, например, когда концентрация определяемого элемента не попадает в линейный диапазон градуировочного графика в случае обычно используемых высокочувствительных аналитических спектральных линий [51].

Основные трудности при использовании спектрального диапазона с длиной волны менее 190 нм связаны с резким ослаблением и полным поглощением спектральных линий определяемых элементов компонентами воздуха (кислород, водяные пары). Для устранения этого влияния спектрометр или заполняют инертным газом (азот, гелий, аргон), или вакуумируют [51].

Для выбора спектральных линий в области вакуумного ультрафиолета можно использовать таблицы спектральных линий [51, 52] и программное обеспечение приборов данного спектрального диапазона.

Использование коэффициентов межэлементной коррекции

Межэлементную коррекцию (МЭК) преимущественно используют в случае прямого спектрального наложения атомных и ионных линий других элементов на аналитическую [5] достаточно давно для различных ИВС [53]. Способ МЭК определяет соотношение между концентрацией мешающего элемента и откликом этого элемента на длине волны аналитической линии. Величину этого отклика находят косвенным способом — путем измерения интенсивности так называемой контрольной линии, которая должна быть свободна от спектральных помех, принадлежать к тому же типу частиц, что и аналитическая (атомная или ионная). Идеальным считается случай, когда линии относятся к одним и тем же мультиплетным сериям [53].

В приложении к методу ИСП-АЭС реализация способа МЭК выглядит следующим образом [5]. Вклад мешающих элементов можно найти путем использования коэффициентов, учитывающих степень помех спектральных линий. Для этого градуировочные растворы готовят таким образом, что в одном и том же растворе отсутствуют элементы, линии которых перекрываются. Эти растворы затем используют для градуировки системы. Кажущиеся концентрации наблюдают при анализе сверхчистых одноэлементных растворов (или твердых веществ). Коэффициенты помех рассчитывают путем деления кажущейся концентрации на концентрацию мешающего элемента. В методе ИСП-АЭС поправки обычно ли-

нейны, и, следовательно, одноэлементного раствора достаточно для определения корректирующего фактора. В искровой и дуговой эмиссионной спектрометрии для этого требуется несколько образцов. На практике определение элемента может зависеть от нескольких примесей, и конечная скорректированная концентрация может быть получена суммированием всех помех. Для сложных основ образцов можно использовать процедуру итераций для устранения взаимных помех.

Описанный способ коррекции спектральных помех можно использовать при прямом анализе твердых проб с их вводом в ИСП посредством искровой абляции. Для компенсации спектральных помех определяли коэффициенты межэлементной коррекции, исходя из анализа водных растворов различных элементов [5].

Применение способа межэлементной коррекции в процессе анализа реальных проб требует неизменных условий возбуждения спектров и параметров спектрального прибора (разрешение, градуировка прибора по длинам волн, точки измерения фона), как и в случае определения коэффициентов межэлементной коррекции [5]. Это связано с тем, что соотношение интенсивностей спектральных линий зависит от условий возбуждения спектров, а измерение коэффициентов и внесение межэлементных поправок происходят совершенно разные, порой весьма отдаленные друг от друга (дни, недели или месяцы) промежутки времени. Кроме того, при использовании способа МЭК необходимо помнить, что в некоторых случаях коэффициенты межэлементной коррекции нелинейно связаны с концентрацией мешающих элементов, а точки учета фона вне аналитической линии требуют тщательного выбора. Несоблюдение последнего условия также может привести к большим погрешностям измерений — вплоть до получения отрицательных результатов определения содержания элементов. Следует подчеркнуть, что коэффициенты коррекции могут меняться в зависимости от операционных условий ИВС. Для ИСП была разработана специальная спектроскопическая диагностика по интенсивностям линий меди и марганца для поддержания оптимальных операционных условий работы плазмы [5].

К недостаткам способа МЭК необходимо также отнести:

- достаточно большие трудовые и временные затраты для получения коэффициентов МЭК;

- возможность наличия более чем одной помехи на линию;

- необходимость перепроверки корректирующих факторов в случае изменения параметров возбуждения спектров и/или регистрации

интенсивности спектральных линий в методике анализа;

- необходимость проведения коррекции результатов с применением внутреннего стандарта (если ее проводят) перед МЭК.

В случае, когда дискретные спектральные наложения на аналитическую линию сочетаются с непрерывными и структурными фоновыми наложениями, необходимо для коррекции применять технику учета помех под спектральным пиком (under-peak).

Для устранения спектральных помех при прямом наложении спектральных линий иногда прибегают к разнообразным более сложным способам коррекции интенсивности аналитической линии [5, 18, 54] с использованием преобразования координат, дифференцирования, Фурье-преобразования, различных корреляций, экспертных систем и нейронных сетей, многомерных статистических методов, включая фильтр Кальмана, множественной линейной регрессии (MLR), проекции на латентные структуры (PLS), обобщенного метода стандартных добавок (GSAM) и др. Эти методы обеспечивают уверенное разрешение аналитической линии и линии помехи, отстоящих друг от друга на 1–2 пм, даже при использовании спектрометра среднего разрешения. Методы работоспособны при отношении интенсивностей спектральных линий аналит/помеха менее 1:10 и при интенсивности линии аналита, близкой к пределу обнаружения [55]. Однако указанные методы коррекции требуют больших затрат труда и времени на их подготовку и реализацию. Кроме того, они не входят в стандартное программное обеспечение приборов для АЭСА и поэтому практически не применимы при массовом анализе. Таким образом, наиболее эффективными и часто применяемыми приемами учета дискретных спектральных помех в настоящее время являются способы межэлементной коррекции и математического описания формы фона.

Учет спектральных помех при разработке методики анализа

Современные спектрометры оснащены компьютерами с достаточно сложным программным обеспечением, которое удобно применять для учета и коррекции спектральных помех. Алгоритм действия программного обеспечения основан на допущении, что соотношение между интенсивностями спектральной помехи и аналитической линии пропорционально их концентрациям. Процесс разработки способа коррекции спектральных помех, изложенный здесь для метода ИСП-АЭС, но в основных пунктах применимый и

для других ИВС, включает в себя следующие основные этапы [4, 7, 56, 57].

1. Для всех определяемых элементов с помощью таблиц спектральных линий и вероятных спектральных наложений выбирают доступные линии, которые, возможно, будут использовать в качестве аналитических. Линии должны обеспечивать требуемые пределы обнаружения элементов и необходимый рабочий диапазон концентраций, а также иметь низкие спектральные помехи. Для каждого элемента предварительно нужно выбрать несколько таких спектральных линий эмиссии, что обеспечит аналитику гибкость при разработке методики анализа.

2. Готовят одноэлементные образцы сравнения, перекрывающие требуемый рабочий диапазон концентраций каждого элемента.

3. Подготавливают характерные образцы, соответствующие анализируемым по данной методике, чтобы «настроить» ее под конкретный тип образцов.

4. Вводят характерные образцы и холостые пробы в прибор. Для всех выбранных спектральных линий с окружающим фоном регистрируют и сохраняют спектры, которые можно затем извлекать из памяти прибора и исследовать с помощью компьютера.

5. Сохраненные спектры тщательно изучают и выбирают для использования только те аналитические линии, которые не имеют спектральных помех. Спектральные помехи могут быть обнаружены различными путями. Обычно в результирующем спектре образца линию аналита можно наблюдать на дисплее. Центр контура линии должен совпадать с ее табличной длиной волны и иметь гауссову форму. Если пик сигнала вне центра линии искажен («бугорок» на контуре линии), то можно считать, что имеет место спектральная помеха. Резкое расхождение результатов количественного анализа по двум спектральным линиям элемента прямо указывает на наличие спектральной помехи.

6. После тщательного изучения спектра образца также можно сделать вывод об отсутствии спектральных помех в предполагаемых точках измерения фона около аналитических линий. Если такая помеха наблюдается, то у нее может быть два основных источника: другой элемент с переменной концентрацией в образце или матрица раствора (например, кислота или органический растворитель). Для определения типа помехи в этом случае нужно рассмотреть спектры всех анализируемых растворов, включая градуировочные. Если фоновая помеха не различается для всех спектров, то она соответствует матрице раствора и данная точка коррекции фона может быть использована в методике анализа. Однако

если фоновый мешающий сигнал меняется, то нужно выбирать другое положение коррекции фона.

Наиболее желательно найти в окрестности аналитической линии две точки измерения фона. В случае, если не удалось выбрать подходящие точки в непосредственной близости от аналитической линии, можно попробовать их найти с помощью дисплея в более широком спектральном интервале или принять только одну точку коррекции фона (одноточечная коррекция).

7. Даже использование спектрометров с высокой разрешающей способностью и расширенным спектральным диапазоном далеко не всегда позволяет устранить спектральные наложения линий матричных и сопутствующих компонентов на наиболее чувствительные в ИВС линии определяемых элементов. Когда выбор аналитической линии, свободной от дискретных спектральных наложений, затруднен или практически невозможен, в измерениях используют линии, испытывающие спектральные помехи. В этом случае предварительно исследуют некоторый участок спектра в окрестности аналитической линии, чтобы оценить тип помехи и возможный способ ее коррекции.

При дискретных спектральных наложениях возможны два основных случая [18]:

крылья линий перекрываются, и на этом участке сигнал спектральной помехи накладывается на аналитический сигнал, но оба пика визуально разрешены;

прямое наложение линии мешающего элемента на аналитическую линию, что визуально наблюдается искажением гауссового контура аналитической линии (появление «бугорка» на контуре линии).

Когда спектральная помеха возникает из-за наложения крыльев спектральных линий, площадку интегрирования сигнала нужно сместить к другому крылу аналитического сигнала. В случае прямого спектрального наложения линий нужно применять межэлементную коррекцию, предварительно установив мешающий элемент путем проверки по таблицам спектральных линий или, в некоторых современных приборах, с использованием программного обеспечения, позволяющего визуализировать мешающую длину волны в таблице помех при нажатии курсором на мешающий пик. Когда мешающий элемент идентифицирован, длина волны его спектральной линии будет добавлена к методике анализа, и в этом случае необходим одноэлементный раствор как точка отсчета, позволяющая интенсивность спектральной линии помехи пересчитать в кажущуюся концентрацию аналита. В программном обеспечении это выполняется автомати-

чески, и фактор межэлементной коррекции входит во все результаты.

Метод межэлементной коррекции широко используется и хорошо работает при условии, что в спектрометре доступна альтернативная спектральная линия мешающего элемента, свободная от спектральных помех, и что коэффициент коррекции помех составляет, например, менее 10 % (а лучше — 5 %) от аналитического сигнала. Если интенсивность мешающей линии составляет более 10 % от интенсивности аналитического сигнала, то погрешности могут стать значительными. Кроме того, использование МЭК требует, чтобы интенсивность по крайней мере одной линии эмиссии была измерена для каждого мешающего элемента, предположительно находящегося в пробе. Поэтому для сложных по химическому составу образцов МЭК может быть времязатратной.

Если нет линии мешающего элемента, свободной от спектральных помех и пригодной для реализации метода МЭК, то нужно прибегать к математической коррекции формы фона.

Одним из самых радикальных способов устранения спектральных наложений является разделение компонентов пробы различными химическими или физическими аналитическими методами. Но этот процесс занимает много времени и связан с риском заражения пробы применяемыми химическими реагентами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арцимович Л. А. Элементарная физика плазмы. — М.: Атомиздат, 1969. — 189 с.
2. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. — М.: Наука, 1965. — 324 с.
3. Спектральный анализ чистых веществ / Под. ред. Х. И. Зильберштейна. — Л.: Химия, 1971. — 416 с.
4. Baloyi J. N. Spectral interferences in ICP-OES. Analytical Challenges in Metallurgy Randburg, South Africa, 23–24 November 2006. <https://www.saimm.co.za/Conferences/Analytical-Challenges/06-Baloyi.pdf> (дата обращения 31.08.2018).
5. Пупышев А. А., Данилова Д. А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму. — Екатеринбург: Изд. УГТУ-УПИ, 2002. — 202 с.
6. Пупышев А. А., Суриков В. Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006. — 276 с.
7. Fitted Background Correction (FBC) — fast, accurate and fully-automated background correction. Technical Overview. 5110 ICP-OES. Publication number: 5991-4836EN Agilent Technologies, Inc. 2016. — 4 p.
8. Qui D., Zhong W., Cheng W. High resolution ICP spectra of iron and OH / ICP Inf. Newslett. 1993. Vol. 19. N 7. P. 447.
9. Twyman R. M. Interferences and Background Correction / Encyclopedia of Analytical Science. 2nd edition. — Elsevier Ltd., 2005. P. 198–203.
10. Тюрин Д. А., Силькис Э. Г., Савинова Е. Н. Определение серы в геологических образцах и почвах с помощью высокотемпературного дугового плазматрона / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 5. С. 371–376.
11. Dawson J. B., Snook R. D., Price W. J. Background and Background Correction in Analytical Atomic Spectrometry. Part 1. Emission Spectrometry. A Tutorial Review / J. Anal. Atom. Spectrom. 1993. Vol. 8. P. 517–537.
12. Lagalante A. F. Atomic Emission Spectroscopy: A Tutorial Review / Appl. Spectrosc. Rev. 2004. Vol. 34. N 3. P. 191–207.
13. Jonson G. W., Taylor H. E., Skogerboe R. K. Evaluation of Spectral Interferences Associated with a Direct Current Plasma-Multielement Atomic Emission Spectrometer (DCP-MAES) System / Appl. Spectrosc. 1979. Vol. 33. N 5. P. 451–456.
14. Jankowski K. J., Reszke E. Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry. — RSC, 2011. — 261 p.
15. Nelis T., Payling R. Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy. A Practical Guide. — RSC, 2003. — 227 p.
16. Кремерс Д., Радзиевски Л. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. — М.: Техносфера, 2009. — 360 с.
17. Sensitivity, Background, Noise, and Calibration in Atomic Spectroscopy: Effects on Accuracy and Detection Limits. https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/WHP_Atomic_Spectroscopy-Effects_on_Accuracy_and_Detection_Limits_013559_01.pdf (дата обращения 31.08.2018).
18. Li Z., Karanassios V. Development of artificial neural networks for spectral interference correction in optical emission spectrometry / Independent Component Analyses, Wavelets, Neural Networks, Biosystems, and Nanoengineering IX. Proc. of SPIE. Vol. 8058. 80580J. <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/8058/80580J/Development-of-artificial-neural-networks-for-spectral-interference-correction-in/10.1117/12.884341.full> (дата обращения 31.08.2018).
19. Boumans P. W. J. M., Vrakking J. J. A. M. Spectral interferences in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. I. A theoretical and experimental study of the effect of spectral bandwidth on selectivity, limits of determination, limits of detection and detection power / Spectrochim. Acta. Part B. 1985. Vol. 40. P. 1085–1105.
20. Liberatore P. A. Determination of majors in geological samples by ICP-AES / ICP-AES INST, ICP-12. — Mulgrave: Varian Australia Pty Ltd., 1993. — 4 p.
21. Youngmin Cho, Yong Nam Pak. Removal of OH Spectral Interferences from Aqueous Solvents in Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) with Ar Cryogenic Desolvation / Bull. Korean Chem. Soc. 2005. Vol. 26. N 9. P. 1415–1420.
22. Zun Ung Bae, Sang Hak Lee, Sung Ho Lee. Line selection and interference correction for the analysis of tungsten alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Talanta. 1997. Vol. 44. N 1. P. 47–51.
23. Спектроскопические методы определения следов элементов / Под ред. Дж. Вайнфорднера. Пер. с англ. — М.: Мир, 1979. — 494 с.
24. Isoyama Hirofumi, Uchida Tetsuo, Iida Chuzo, et al. Time-Sharing Background Correction System Inductively Coupled Plasma Atomic Emission with Discrete Nebulization Technique for Single Channel Spectrometry / Anal. Sci. 1989. Vol. 5. N 2. P. 49–53.
25. Lepine L., Provencher M., Thammavong K., et al. Dynamic Background Correction by Wavelength Modulation in ICP Atomic Emission Spectrometry (AES) and its Application to Flow-Injection-ICP-AES / Appl. Spectrosc. 1992. Vol. 46. N 5. P. 864–872.
26. Пупышев А. А. Атомная спектроскопия и атомный спектральный анализ. Библиографический указатель русскоязычных книг по теории, аппаратуре и практике применения методов / Аналитика и контроль. 2016. Т. 20. № 1. С. 67–102.
27. Harrison G. R. Wavelengths Tables with intensities in arc, spark, or discharge tube of more than 100 000 spectrum lines. — John Wiley & Sons, 1939. — 474 p.
28. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. и др. Таблицы спектральных линий. — М.: Наука, 1969. — 784 с.; 1977. — 800 с.
29. Meggers W. F., Corliss C. H., Scribner B. F. Tables of Spectral Line Intensities. Part I. Arranged by Elements. — NBS, 1975. — 409 p.
30. Meggers W. F., Corliss C. H., Scribner B. F. Tables of Spectral Line Intensities. Part II. Arranged by Wavelengths. — NBS, 1975. — 233 p.

31. **Reader J., Corlis C. H., Wiese W. L., Martin G. A.** Wavelengths and transition probabilities for atoms and atomic ions. Part I. Wavelengths. Part II. Transition Probabilities. NSRDS-NBS 68. — NBS, 1980. — 420 p.
32. **Куба Й., Кучера Л., Пляк Ф. и др.** Таблицы совпадений по атомной спектроскопии. — Прага: Изд-во Чехословацкой Академии Наук, 1964. — 1136 с.
33. Atomic Spectra Database. Version 5. <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (дата обращения 29.06.2018).
34. NIST LOBS Database. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/lib-form.html> (дата обращения 31.08.2018).
35. Информационная система «Электронная структура атомов» (версия 1.03). <http://grotrian.nsu.ru/ru> (дата обращения 31.08.2018).
36. **Казаков В. Г., Яценко А. С., Казаков В. В.** Информационная система «Электронная структура атомов»: основные возможности и особенности / Вест. Новосибирского гос. ун-та. Серия: Физика. 2011. Т. 6. № 3. С. 64 – 70.
37. **Winge R. K., Peterson V. J., Fassel V. A.** Inductively coupled plasma — atomic emission spectroscopy: Prominent Lines. — Athens (Georgia): J. S. Environmental Protection Agency, 1979. — 71 p.
38. **Boumans P. W. J. M.** Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. V. I and II. — New York: Pergamon Press, 1980. — 896 p.
39. **Parsons M. L., Forster A., Anderson D.** An atlas of spectral interferences in ICP spectroscopy. — New York: Plenum Press, 1980. — 644 p.
40. **Winge R. K., Fassel V. A., Peterson V. J., Floyd M. A.** Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy: an atlas of spectral information. — Amsterdam: Elsevier, 1985. — 584 p.
41. **DeKalb E. L., Edelson M. C.** Atlas of Atomic Spectral Lines of Neptunium emitted by an Inductively Coupled Plasma. — Ames: Ames Laboratory Iowa State University, 1987. — 141 p.
42. **Edelson M. C., DeKalb E. L., Winge R. K., Fassel V. A.** Atlas of Atomic Spectral Lines of Plutonium emitted by an Inductively Coupled Plasma. — Ames: Ames Laboratory Iowa State University, 1986. — 139 p.
43. **Watanabe K., Fukushima H.** Measurement of Technetium Emission Lines by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. — Tokyo (Japan): Japan Atomic Energy Research Inst., 1995. — 55 p.
44. **Benli Huang, Xiaoru Wang, Pengyuan Yang, et al.** An atlas of high resolution spectra of rare earth elements for ICP-AES. — Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000. — 250 p.
45. Optima Simultaneous Spectrometers Wavelength Tables. PerkinElmer, 2004. — 268 p.; Winlab32™. Optima 3100-3300™ Wavelength Tables. PerkinElmer, 1999. — 297 p.
46. **Payling R., Larkins P. L.** Optical emission lines of the elements. — Chichester: John Wiley and Sons, 2000. — 688 p.
47. **Пирс Р., Гейдон А.** Отождествление молекулярных спектров. — М.: Изд. иностранной литературы, 1949. — 248 с.
48. **Rosen B.** Spectroscopic Data relative to diatomic molecules. — Pergamon Press, 1970. — 528 p.
49. **Botto R. I.** A dual spectrometer system for reducing spectral interferences in multielement ICPEs / Spectrochim. Acta. Part B. 1983. Vol. 38. N 1/2. P 129 – 149.
50. **Lu H., Liu X., Wang J.** Spectral interference to sulphur from 12 elements in ICP-AES / ICP Inf. Newslett. 1991. Vol. 16. N 9. P 514 – 515.
51. **Schulz O., Heitland P.** Application of prominent spectral lines in the 125 – 180 nm range for inductively coupled plasma optical emission spectrometry / Fresenius J. Anal. Chem. 2001. Vol. 371. P 1070 – 1075.
52. **Kelly R. L., Palumbo L. J.** Atomic and Ionic Emission lines below 2000 Angstroms — Hydrogen through Krypton. NRL Report 7599. — Washington: Naval Research Laboratory, 1973. — 1001 p.
53. **Терек Т., Мика Й., Гергуш Э.** Эмиссионный спектральный анализ. В 2-х частях. Ч. 2. — М.: Мир, 1982. С. 121.
54. **van Veen E. H., de Loos-Vollebrecht M. T. C.** Application of mathematical procedures to background correction and multivariate analysis in inductively coupled plasma — optical emission spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 1998. Vol. 53. P 639 – 669.
55. Multicomponent Spectral Fitting. Technical Note. — Perkin-Elmer Inc., 2016. — 5 p.
56. Interference Removal on ICP-OES. iCAP 7000 Plus Series ICP-OES. What is meant by the term interference. SN43351-EN 0617. Thermo Fisher Scientific Inc. <https://assets.thermo-fisher.com/TFS-Assets/CMD/Specification-Sheets/SN-43351-ICP-OES-Interference-iCAP-7000-SN43351-EN.pdf> (дата обращения 31.08.2018).
57. **Gaines P. R.** ICP Operations Guide. A Guide for using ICP-OES and ICP-MS. Inorganic Ventures, Inc. https://www.inorganicventures.com/sites/default/files/IOV_ICP_OperationsGuide.pdf (дата обращения 31.08.2018).

REFERENCES

1. **Artsimovich L. A.** Elementary physics of plasma. — Moscow: Atomizdat, 1969. — 189 p. [in Russian].
2. **Zaidel A. N.** Fundamentals of spectral analysis. — Moscow: Nauka, 1965. — 324 p. [in Russian].
3. Spectral analysis of pure substances / Kh. I. Zil'bershtein (ed.). — Leningrad: Khimiya, 1971. — 416 p. [in Russian].
4. **Baloyi J. N.** Spectral interferences in ICP-OES. Analytical Challenges in Metallurgy Randburg, South Africa, 23 – 24 November 2006. <https://www.saimm.co.za/Conferences/Analytical-Challenges/06-Baloyi.pdf> (accessed 31.08.2018).
5. **Pupyshev A. A., Danilova D. A.** Atomic-emission spectral analysis with inductively coupled plasma and a Grimm-type glow discharge. — Yekaterinburg: Izd. UGTU-UI, 2002. — 202 p. [in Russian].
6. **Pupyshev A. A., Surikov V. T.** Mass spectrometry with inductively coupled plasma. The formation of ions. — Yekaterinburg: UrO RAN, 2006. — 276 p. [in Russian].
7. Fitted Background Correction (FBC) — fast, accurate and fully-automated background correction. Technical Overview. 5110 ICP-OES. Publication number: 5991-4836EN Agilent Technologies, Inc. 2016. — 4 p.
8. **Qui D., Zhong W., Cheng W.** High resolution ICP spectra of iron and OH / ICP Inf. Newslett. 1993. Vol. 19. N 7. P 447.
9. **Twyman R. M.** Interferences and Background Correction / Encyclopedia of Analytical Science. 2nd edition. — Elsevier Ltd., 2005. P 198 – 203.
10. **Tyurin D. A., Sil'kis E. G., Savinova E. N.** Determination of Sulfur in Geological Samples and Soils Using a High-Temperature Arc Plasmatron / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 5. P 479 – 485.
11. **Dawson J. B., Snook R. D., Price W. J.** Background and Background Correction in Analytical Atomic Spectrometry. Part 1. Emission Spectrometry. A Tutorial Review / J. Anal. Atom. Spectrom. 1993. Vol. 8. P 517 – 537.
12. **Lagalante A. F.** Atomic Emission Spectroscopy: A Tutorial Review / Appl. Spectrosc. Rev. 2004. Vol. 34. N 3. P 191 – 207.
13. **Jonson G. W., Taylor H. E., Skogerboe R. K.** Evaluation of Spectral Interferences Associated with a Direct Current Plasma-Multielement Atomic Emission Spectrometer (DCP-MAES) System / Appl. Spectrosc. 1979. Vol. 33. N 5. P 451 – 456.
14. **Jankowski K. J., Reszke E.** Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry. — RSC, 2011. — 261 p.
15. **Nelis T., Payling R.** Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy. A Practical Guide. — RSC, 2003. — 227 p.
16. **Cremers D. A., Radziemski L. I.** Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. — John Wiley & Sons, Ltd., 2006. — 313 p.
17. Sensitivity, Background, Noise, and Calibration in Atomic Spectroscopy: Effects on Accuracy and Detection Limits. https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/WHP_Atomic_Spectroscopy-Effects_on_Accuracy_and_Detection_Limits_013559_01.pdf (accessed 31.08.2018).
18. **Li Z., Karanassios V.** Development of artificial neural networks for spectral interference correction in optical emission spectrometry / Independent Component Analyses, Wavelets, Neural Networks, Biosystems, and Nanoengineering IX. Proc. of SPIE. Vol. 8058. 80580J. <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/8058/80580J/Development-of->

- artificial-neural-networks-for-spectral-interference-correction-in/10.1117/12.884341.full (accessed 31.08.2018).
19. **Boumans P. W. J. M., Vrakking J. J. A. M.** Spectral interferences in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. I. A theoretical and experimental study of the effect of spectral bandwidth on selectivity, limits of determination, limits of detection and detection power / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1985. Vol. 40. P. 1085 – 1105.
 20. **Liberatore P. A.** Determination of majors in geological samples by ICP-AES / ICP-AES INST, ICP-12. — Mulgrave: Varian Australia Pty Ltd., 1993. — 4 p.
 21. **Youngmin Cho, Yong Nam Pak.** Removal of OH Spectral Interferences from Aqueous Solvents in Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) with Ar Cryogenic Desolvation / *Bull. Korean Chem. Soc.* 2005. Vol. 26. N 9. P. 1415 – 1420.
 22. **Zun Ung Bae, Sang Hak Lee, Sung Ho Lee.** Line selection and interference correction for the analysis of tungsten alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *Talanta*. 1997. Vol. 44. N 1. P. 47 – 51.
 23. *Trace Analysis: Spectroscopic methods for elements* / J. D. Winefordner (ed.). — New York: John Wiley & Sons, 1976. — 484 p.
 24. **Isoyama Hirofumi, Uchida Tetsuo, Iida Chuzo, et al.** Time-Sharing Background Correction System Inductively Coupled Plasma Atomic Emission with Discrete Nebulization Technique for Single Channel Spectrometry / *Anal. Sci.* 1989. Vol. 5. N 2. P. 49 – 53.
 25. **Lepine L., Provencher M., Thammavong K., et al.** Dynamic Background Correction by Wavelength Modulation in ICP Atomic Emission Spectrometry (AES) and its Application to Flow-Injection-ICP-AES / *Appl. Spectrosc.* 1992. Vol. 46. N 5. P. 864 – 872.
 26. **Pupyshev A. A.** Atomic spectroscopy and atomic spectral analysis. Bibliographic index of Russian-language books on the theory, equipment and practice of applying methods / *Analit. Kontrol'.* 2016. Vol. 20. N 1. P. 67 – 102 [in Russian].
 27. **Harrison G. R.** Wavelengths Tables with intensities in arc, spark, or discharge tube of more than 100 000 spectrum lines. — John Wiley & Sons, 1939. — 474 p.
 28. **Zaidel A. N., Prokofiev V. K., Raiskii S. M., et al.** Tables of Spectrum Lines. — New York: Plenum Press, 1970. — 597 p.
 29. **Meggers W. F., Corliss C. H., Scribner B. F.** Tables of Spectral Line Intensities. Part I. Arranged by Elements. — NBS, 1975. — 409 p.
 30. **Meggers W. F., Corliss C. H., Scribner B. F.** Tables of Spectral Line Intensities. Part II. Arranged by Wavelengths. — NBS, 1975. — 233 p.
 31. **Reader J., Corliss C. H., Wiese W. L., Martin G. A.** Wavelengths and transition probabilities for atoms and atomic ions. Part I. Wavelengths. Part II. Transition Probabilities. NSRDS-NBS 68. — NBS, 1980. — 420 p.
 32. **Kuba J., Kuchera L., Plzak F., et al.** Coincidence tables on atomic spectroscopy. — Prague: Vyd. Československé akademie věd, 1964. — 1136 p. [Russian translation].
 33. Atomic Spectra Database. Version 5. <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (accessed 29.06.2018).
 34. NIST LOBS Database. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/lib-form.html> (accessed 31.08.2018).
 35. Information system “Electronic structure of atoms” (ver. 1.03). <http://grotrian.nsu.ru/ru> (accessed 31.08.2018).
 36. **Kazakov V. G., Yatsenko A. S., Kazakov V. V.** Information system “Electronic structure of atoms”: main features and features / *Vestn. Novosib. Gos. Univ. Ser. Fiz.* 2011. Vol. 6. N 3. P. 64 – 70 [in Russian].
 37. **Winge R. K., Peterson V. J., Fassel V. A.** Inductively coupled plasma — atomic emission spectroscopy: Prominent Lines. — Athens (Georgia): J. S. Environmental Protection Agency, 1979. — 71 p.
 38. **Boumans P. W. J. M.** Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. V. I and II. — New York: Pergamon Press, 1980. — 896 p.
 39. **Parsons M. L., Forster A., Anderson D.** An atlas of spectral interferences in ICP spectroscopy. — New York: Plenum Press, 1980. — 644 p.
 40. **Winge R. K., Fassel V. A., Peterson V. J., Floyd M. A.** Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy: an atlas of spectral information. — Amsterdam: Elsevier, 1985. — 584 p.
 41. **DeKalb E. L., Edelson M. C.** Atlas of Atomic Spectral Lines of Neptunium emitted by an Inductively Coupled Plasma. — Ames: Ames Laboratory Iowa State University, 1987. — 141 p.
 42. **Edelson M. C., DeKalb E. L., Winge R. K., Fassel V. A.** Atlas of Atomic Spectral Lines of Plutonium emitted by an Inductively Coupled Plasma. — Ames: Ames Laboratory Iowa State University, 1986. — 139 p.
 43. **Watanabe K., Fukushima H.** Measurement of Technetium Emission Lines by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. — Tokyo (Japan): Japan Atomic Energy Research Inst., 1995. — 55 p.
 44. **Benli Huang, Xiaoru Wang, Pengyuan Yang, et al.** An atlas of high resolution spectra of rare earth elements for ICP-AES. — Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000. — 250 p.
 45. Optima Simultaneous Spectrometers Wavelength Tables. PerkinElmer, 2004. — 268 p.; Winlab32™. Optima 3100-3300™ Wavelength Tables. PerkinElmer, 1999. — 297 p.
 46. **Payling R., Larkins P. L.** Optical emission lines of the elements. — Chichester: John Wiley and Sons, 2000. — 688 p.
 47. **Pearse R. W. B., Gaydon A. G.** The identification of Molecular Spectra. — London: Chapman & Hall LTD, 1950. — 280 p.
 48. **Rosen B.** Spectroscopic Data relative to diatomic molecules. — Pergamon Press, 1970. — 528 p.
 49. **Botto R. I.** A dual spectrometer system for reducing spectral interferences in multielement ICPEs / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1983. Vol. 38. N 1/2. P. 129 – 149.
 50. **Lu H., Liu X., Wang J.** Spectral interference to sulphur from 12 elements in ICP-AES / *ICP Inf. Newslett.* 1991. Vol. 16. N 9. P. 514 – 515.
 51. **Schulz O., Heitland P.** Application of prominent spectral lines in the 125 – 180 nm range for inductively coupled plasma optical emission spectrometry / *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. Vol. 371. P. 1070 – 1075.
 52. **Kelly R. L., Palumbo L. J.** Atomic and Ionic Emission lines below 2000 Angstroms — Hydrogen through Krypton. NRL Report 7599. — Washington: Naval Research Laboratory, 1973. — 1001 p.
 53. **Torok T., Mika J., Gegus E.** Emission spectrochemical analysis. — Budapest: Akademia Kiado, 1978. — 464 p.
 54. **van Veen E. H., de Loos-Vollebregt M. T. C.** Application of mathematical procedures to background correction and multivariate analysis in inductively coupled plasma — optical emission spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1998. Vol. 53. P. 639 – 669.
 55. Multicomponent Spectral Fitting. Technical Note. — Perkin-Elmer Inc., 2016. — 5 p.
 56. Interference Removal on ICP-OES. iCAP 7000 Plus Series ICP-OES. What is meant by the term interference. SN43351-EN 0617. Thermo Fisher Scientific Inc. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Specification-Sheets/SN-43351-ICP-OES-Interference-iCAP-7000-SN43351-EN.pdf> (accessed 31.08.2018).
 57. **Gaines P. R.** ICP Operations Guide. A Guide for using ICP-OES and ICP-MS. Inorganic Ventures, Inc. https://www.inorganicventures.com/sites/default/files/IOV_ICP_Operations_Guide.pdf (accessed 31.08.2018).

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-33-37

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С АНАЛИЗАТОРОМ МАЭС В АККРЕДИТОВАННОЙ ЛАБОРАТОРИИ

© Мария Дмитриевна Лисиенко, Наталья Александровна Климова

АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», Россия, Свердловская область, г. Верхняя Пышма; e-mail: m.lisienko@ezocm.ru

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

Описана разработанная в Центральной аналитической лаборатории АО «ЕЗ ОЦМ» для метода атомно-эмиссионного спектрального анализа драгоценных металлов с дуговым возбуждением спектра система установленных правил, процедур и нормативных документов для выполнения всех требований аккредитующего органа «Росаккредитация». Рассмотрены особенности управления средствами измерений — комплексами с анализаторами МАЭС, вспомогательным оборудованием и микроклиматом. Рассмотрены требования к персоналу лаборатории спектрального анализа. Установлены правила разработки методик измерений, инструкций для лаборантов, измерительных программ, приемов выполнения рутинного анализа проб, обеспечения прослеживаемости результатов измерений. Показано применение программного обеспечения «Атом 3.3» для решения повседневных задач лаборатории.

Ключевые слова: комплекс атомно-эмиссионного анализа с анализатором МАЭС; аккредитованная лаборатория; поверка средств измерений; программное обеспечение «Атом 3.3»; методики измерений; измерительные программы; прослеживаемость.

EXPERIENCE OF USING ATOMIC-EMISSION SPECTROMETERS WITH MAÉS IN AN ACCREDITED LABORATORY

© Maria D. Lisienko, Natalya A. Klimova

JSC “Yekaterinburg Non-Ferrous Metals Processing Plant”, Verkhnyaya Pyshma, Russia; e-mail: m.lisienko@ezocm.ru

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

A system of the set rules, procedures and regulatory documents is developed in the Central Analytical Laboratory of the JSC “EZ OCM” for the method of atomic emission spectral analysis of precious metals with arc excitation of the spectrum to meet all the requirements of the accrediting body “Rosakkreditatsiya”. The features of managing the measuring instruments — spectrometers with MAÉS analyzers, auxiliary equipment and microclimate are considered. The requirements to the personnel of the laboratory for spectral analysis are considered. The rules for developing measurement procedures, instructions for laboratory technicians, measuring programs, methods for performing routine analysis of the samples, and ensuring the traceability of measurement results are specified. The availability of using “ATOM3.3” software for solving everyday problems of the laboratory is shown.

Keywords: atomic emission spectrometer with a multichannel analyzer of emission spectra; accredited laboratory; verification of measuring instruments; software “ATOM 3.3”; measurement techniques; measuring programs; traceability.

АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» выпускает продукцию технического назначения из драгоценных металлов и сплавов на их основе уже более 100 лет [1]. Центральная аналитическая лаборатория (ЦАЛ) — ровесница завода. Ее основная задача — качественно и в установленный срок выполнять анализ проб сырья и готовой продукции, осуществлять контроль технологических процессов производства.

Лаборатория спектрального анализа ЦАЛ была организована на заводе в 1949 г. для определения примесей в пробах готовой продукции — аффинированных драгоценных металлах и сплавах на их основе. Основной метод анализа — атомно-эмиссионный с дуговым возбуждением спектра в конце XX века претерпел изменения: в приборах вместо фотопленок, фотопластинок и ФЭУ стали применять анализаторы МАЭС [2].

В 1994 г. лаборатория была впервые аккредитована Госстандартом России на техническую компетентность, а в 2014 г. успешно прошла процедуру аккредитации на соответствие требованиям ГОСТ 17025 [3] и Критериев аккредитации [4] в Национальном органе «Росаккредитация». Со временем к аккредитованным лабораториям предъявляются все более жесткие требования, касающиеся всех аспектов деятельности. В ЦАЛ для атомно-эмиссионного спектрального анализа создана система установленных правил, процедур и нормативных документов, удовлетворяющая всем требованиям к аккредитованной лаборатории.

Лаборатория оснащена четырьмя комплексами с анализаторами МАЭС — это модернизированные спектрографы и квантометры. Для каждого комплекса жестко установлен круг анализируемых объектов, чтобы исключить эффект «памяти». В паспорте аккредитованной лаборатории средства измерений (СИ) заявлены как комплексы без конкретизации используемых анализаторов МАЭС и генераторов. Это позволяет заменять вышедшие из строя узлы — генераторы, водоохлаждающие установки, МАЭС без внесения изменений в паспорт.

Каждый комплекс обеспечен комплектом необходимых документов — паспортом, руководством по эксплуатации, методикой поверки и свидетельством об утверждении типа СИ.

В соответствии с требованиями к СИ, применяемым в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, комплексы и анализаторы МАЭС, входящие в их состав, подлежат ежегодной поверке [5]. С 2012 г. поверку осуществляют специалисты ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Перед поверкой сервис-инженер выполняет техническое обслуживание комплекса — осмотр, чистку, юстировку оптической системы, что позволяет эксплуатировать оборудование без простоев в течение всего года.

В связи с утвержденными в конце 2017 г. дополнениями к Перечню средств измерений, поверка которых осуществляется только аккредитованными в установленном порядке в области обеспечения единства измерений государственными региональными центрами метрологии [6], в 2018 г. поверку комплексов региональным центром стандартизации и метрологии (ЦСМ) совместили с техническим обслуживанием и поверкой анализаторов МАЭС специалистом ООО «ВМК-Оптоэлектроника». ЦСМ не имеет возможности поверки анализаторов МАЭС из-за отсутствия технических средств и необходимых навыков.

Специалистами лаборатории разработаны инструкции по эксплуатации комплексов, в кото-

рых коротко и доступно изложены правила включения, выключения, работы и технического обслуживания комплекса. Техническое обслуживание комплекса достаточно простое и подразделяется на три ступени. Первую (визуальный осмотр оборудования, удаление пыли, чистка штатива) выполняют лаборанты, эксплуатирующие оборудование, вторую (устранение мелких неисправностей) — инженеры лаборатории и специалисты ремонтно-механического цеха, а третью (ежегодное техническое обслуживание) — сервис-инженеры ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

Для заточки графитовых электродов с 2013 г. мы применяем станок «Кратер-2» производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Станок соответствует всем требованиям, предъявляемым к вспомогательному оборудованию. Резцы, изготовленные под заказ, позволяют производить заточку не менее 1000 торцов электродов.

Обеспечение соответствия параметров микроклимата требованиям, изложенным в руководствах по эксплуатации комплексов, — важный аспект деятельности аккредитованной лаборатории. Для поддержания параметров в норме приборные залы лаборатории оснащены кондиционерами и приточно-вытяжной вентиляцией. В начале рабочей смены ответственный исполнитель из числа лаборантов контролирует температуру и влажность воздуха по показаниям поверенного термогигрометра с обязательной регистрацией результатов измерений. Предельные значения температуры — не более 25 °С, влажности — не более 80 %. Поддержание условий микроклимата в допустимых пределах не требует значительных усилий и позволяет эксплуатировать оборудование без простоев.

Комплекс с анализатором МАЭС является удобным инструментом для методических работ и предоставляет большой спектр возможностей для выбора подходящих условий анализа. При разработке методики, как правило, регистрируют кривые выгорания элементов и находят оптимальные условия выполнения измерений [7, 8]. Атлас спектральных линий позволяет быстро и правильно подобрать аналитические линии, существуют различные способы учета влияний третьих элементов и спектральных наложений, а также возможность передачи измерительной информации в Microsoft Excel для дальнейшей статистической обработки. Метрологические характеристики методики при ее аттестации мы оцениваем для интервалов массовой доли, чтобы обеспечить автоматизацию контрольных процедур и оценки приемлемости результатов в программе «Атом 3.3».

Разработкой методик измерений занимаются специалисты лаборатории, аттестацию осуществляет аккредитованная метрологическая служба завода. В настоящее время лаборатория спектрального анализа располагает 17 аттестованными методиками, 12 из них входят в область аккредитации. Сведения об аттестованных методиках, предназначенных для анализа аффинированных металлов, внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. В основе большинства методик — метод глобальной дуги (испарение аналитов из глобулы-капли расплава, образующейся в кратере графитового электрода).

В повседневной работе лаборант руководствуется инструкциями по выполнению анализа, разработанными на основании методик измерений. В инструкциях в доступной форме в виде рисунков и таблиц описан процесс выполнения анализа. В них содержится информация о подготовке проб, аналитических навесках, режиме работы генератора, аналитических линиях — основных и вспомогательных, особенностях измерения интенсивности спектральных линий, градуировочных характеристиках, полученных в момент разработки методики измерений.

Одновременно с инструкцией специалист разрабатывает измерительную программу и заполняет базы «Нормативы» и «Образцы сравнения» программы «Атом 3.3». Измерительная программа — это файл с расширением «.spd», защищенный от внесения изменений. В измерительной программе содержатся данные об аналитических линиях, линиях сравнения, реперных линиях, способах измерения их интенсивности, образцах для градуировки и их аттестованных значениях, а также градуировочные характеристики и их рабочие диапазоны. В соответствии с требованиями системы менеджмента лаборатории программное обеспечение и измерительные программы зарегистрированы, процедуры обращения и использования описаны в отдельной инструкции, ежегодно выполняется архивация измерительных программ на электронный носитель информации.

Аккредитующий орган предъявляет жесткие требования к образованию и квалификации персонала. Основная функция лаборантов — выполнение анализа, инженеров — методическое обеспечение работ и выдача технических указаний. Весь персонал лаборатории имеет профильное образование. Все инженерно-технические работники лаборатории спектрального анализа окончили курсы повышения квалификации в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» [9],

а лаборанты прошли внутреннее обучение по программам, разработанным специалистами лаборатории. Ежегодно лаборатория принимает экскурсии, организованные в рамках курсов УРФУ, что дает великолепную возможность обмена опыта для решения аналитических и технических задач. Кроме того, существует возможность участия в симпозиумах, организуемых ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

Требование Критериев аккредитации о допуске к испытаниям работников, имеющих опыт работы не менее трех лет, обеспечено в ЦАЛ выполнением анализа под контролем квалифицированного персонала. В лаборатории разработана процедура плановых проверок выполнения анализа лаборантами. Применение комплексов с анализаторами МАЭС позволяет проверить качество работы исполнителя после ее выполнения за счет документирования всех данных. В измерительных файлах сохраняется информация об обработке спектров проб, режиме работы генератора, регистрации темнового сигнала и др. Для контроля достаточно проверить измерительный файл и отчеты об анализе.

Все лаборанты при выполнении анализа используют режим «Инженер» программы «Атом 3.3». В окне спектра выполняют обработку спектральной информации, в окне градуировочного графика — визуальный контроль и оценку возможности анализа рабочих проб, в окне таблицы анализа — оценку приемлемости. Измерительную программу используют как шаблон с установленными градуировочными характеристиками. Анализ выполняют по методу постоянного графика с оперативным контролем, совмещенным с контролем стабильности градуировочных характеристик (ГХ), либо с переградуировкой по концентрациям. Процедура оперативного контроля перед выполнением анализа рабочих проб является обязательной, за исключением дней построения ГХ. При оперативном контроле используют инструмент программы «Атом 3.3» «Метрология. Оперативный контроль погрешности», который позволяет в автоматическом режиме контролировать повторяемость и точность, а также формировать отчет установленной формы. Только при получении удовлетворительного результата контроля по всем определяемым примесям лаборант приступает к анализу проб.

При выполнении анализа проб для исключения грубых ошибок лаборант обрабатывает спектральную информацию — изучает спектры в окрестности каждой аналитической линии и сравнивает их со спектрами стандартных образцов (СО), аналогичных по составу рабочим пробам. Для исключения влияния третьих элементов

на результаты анализа необходимо контролировать интенсивность линий основы пробы. При получении результата измерений за пределами верхней границы рабочего диапазона ГХ лаборант выполняет разбавление рабочих проб основой, чистой по определяемым примесям, непосредственно в кратере электрода с последующим пересчетом массовой доли. По результатам анализа проб исполнитель формирует отчет установленной формы, используя инструмент «Отчет» программы «Атом 3.3». В отчет входит вся необходимая информация по анализу пробы: определяемые элементы, аналитические линии, результат измерений, рассчитанный как среднее арифметическое, медиана, повторяемость, норматив контроля повторяемости.

Внутрилабораторный контроль стабильности (ВЛКС) результатов измерений выполняют инженеры лаборатории преимущественно с применением контрольных карт. На рабочих местах размещены графики ВЛКС для исполнителей. Образцы для контроля, соответствующие по составу рабочим пробам, не используют для построения ГХ. Из-за ограниченного выбора образцов для контроля в настоящее время применяют смеси СО, приготовленные непосредственно в кратере электрода. Внедрить инструмент программы «Атом 3.3», предназначенный для построения контрольных карт, до сих пор не удалось, поэтому результаты контрольных измерений распечатывают в виде отчета и вручную вносят в контрольные карты Шухарта, созданные в Microsoft Excel.

Прослеживаемость измерений в лаборатории может быть обеспечена применением СО с установленной метрологической прослеживаемостью. К сожалению, паспорта большинства имеющихся в лаборатории СО в настоящее время не содержат информации о прослеживаемости аттестованных значений, так как выпущены до 2014 г., а требования к прослеживаемости появились позже. В лаборатории разработана «Политика ЦАЛ по обеспечению прослеживаемости результатов измерений», которая декларирует преимущественное применение для градуировки стандартных образцов с установленной метрологической прослеживаемостью.

В состав лаборатории спектрального анализа входит группа СО — аккредитованный в соответствии с требованиями ISO Guide 34 производитель стандартных образцов. В настоящее время лаборатория спектрального анализа и группа СО активно взаимодействуют по вопросам обновления имеющегося банка стандартных образцов [10, 11].

Созданная в лаборатории система работы по атомно-эмиссионному спектральному анализу хотя и не совсем совершенна, но полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к аккредитованным лабораториям, что подтверждает отсутствие замечаний при прохождении процедур аккредитации и подтверждения компетентности. В ближайших планах — внедрение автоматизации контроля стабильности результатов анализа и лабораторной информационной системы (ЛИМС).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Плонский П.** Век трудовых побед. Екатеринбургскому заводу по обработке цветных металлов 100 лет. — Екатеринбург: Издательский дом «Сократ», 2016. — 130 с.
2. **Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р.** Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
3. ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. — М.: Стандартинформ, 2013. — 28 с.
4. Об утверждении Критериев аккредитации, перечня документов, подтверждающих соответствие заявителя, аккредитованного лица критериям аккредитации, и перечня документов в области стандартизации, соблюдение требований которых заявителями, аккредитованными лицами обеспечивает их соответствие критериям аккредитации от 30 мая 2014 г. № 326: приказ Министерства экономического развития Российской Федерации.
5. Об обеспечении единства измерений: Федеральный закон № 102-ФЗ от 26.06.2008 г.
6. О перечне средств измерений, поверка которых осуществляется только аккредитованными в установленном порядке в области обеспечения единства измерений государственными региональными центрами метрологии: постановление Правительства Российской Федерации от 20.04.2010 № 250 с изменениями на 12 октября 2017 г.
7. **Петреева Е. Ю., Лисиенко Д. Г., Курбатова И. Б., Лисиенко М. Д.** Анализ платиноидных сплавов с использованием анализатора МАЭС / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 176 – 181.
8. **Курбатова И. Б., Лисиенко М. Д., Петреева Е. Ю.** Разработка унифицированной методики анализа платиноидных сплавов / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 170 – 175.
9. **Лисиенко Д. Г., Домбровская М. А.** Анализатор МАЭС в системе подготовки специалистов в области атомно-эмиссионного спектрального анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 51 – 53.
10. **Анчутин Е. А., Горбатова Л. Д., Лисиенко М. Д.** Стандартные образцы ОАО «ЕЗ ОЦМ» — прошлое, настоящее, будущее / Стандартные образцы. 2015. № 3. С. 10 – 15.
11. **Горбатова Л. Д., Анчутин Е. А., Лисиенко М. Д.** Стандартные образцы для обеспечения достоверности результатов анализа продукции из драгоценных металлов / Цветные металлы. 2016. № 8. С. 33 – 38.

REFERENCES

1. **Plonskiy P.** Century of labor victories. 100th anniversary of Yekaterinburg Non-Ferrous Metals Processing Plant — Yekaterinburg: Izd. dom “Sokrat”, 2016. — 130 p. [in Russian].
2. **Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R.** Multi-channel Analyzers of Atomic Emission Spectra: Current State and Analytical Potentials / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 7. P. 632 – 641.

3. ISO/IEC 17025:2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
4. On approval of the Criteria for accreditation, the list of documents confirming the compliance of the applicant, the accredited person with the criteria for accreditation, and the list of documents in the field of standardization, compliance with the requirements of applicants, accredited persons ensures their compliance with the accreditation criteria of May 30, 2014 No. 326: order the Ministry of Economic Development of the Russian Federation [in Russian].
5. On ensuring the uniformity of measurements: Federal Law No. 102-FZ. Adopted 26.06.2008 [in Russian].
6. On the re-measurement instruments, which are verified only by accredited in the established order in the field of ensuring the uniformity of measurements by state regional metrology centers: resolution of the Government of the Russian Federation No. 250 dated 20.04.2010 as amended on October 12, 2017 [in Russian].
7. **Petreeva E. Yu., Lisienko D. G., Kurbatova I. B., Lisienko M. D.** Analysis of platinum-rhodium alloys using the MAES analyzer / *Analit. Kontrol'*. 2005. N 2. P. 176 – 181 [in Russian].
8. **Kurbatova I. B., Lisienko M. D., Petreeva E. Yu.** Development of a unified method for the analysis of platinum-iridium alloys / *Analit. Kontrol'*. 2005. Vol. 9. N 2. P. 170 – 175 [in Russian].
9. **Lisienko D. G., Dombrovskaya M. A.** Analyzer MAES in the system of training specialists in the field of atomic emission spectral analysis / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2007. Vol. 73. Special Issue. P. 51 – 53 [in Russian].
10. **Anchutina E. A., Gorbatova L. D., Lisienko M. D.** Reference materials of JSC “EZ OCM” — past, present, future / *Standart. Obr.* 2015. N 3. P. 10 – 15 [in Russian].
11. **Gorbatova L. D., Anchutina E. A., Lisienko M. D.** Reference materials to ensure the reliability of the results of analysis of products from precious metals / *Tsvet. met.* 2016. N 8. P. 33 – 38 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44

БЛАГОРОДНЫЕ И РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ В НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ УГЛЯ КАЗАХСТАНА

© Герман Алексеевич Шевелев¹, Людмила Ильинична Василенко¹,
Эмма Николаевна Каменская¹, Тлеужан Сабыржанович
Турмагамбетов¹, Николай Геннадьевич Каменский², Александр
Александрович Поярель², Кабкен Джакпарович Айбеков²

¹ ТОО «Центр Консалтинг», г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: german@2k.kz

² ТОО «Два Кей», г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: nik.kamenskiy@2k.kz

*Статья поступила 3 октября 2018 г. Поступила после доработки 29 октября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Проведено определение элементов-примесей в бурых углях некоторых месторождений Казахстана: «Кулан», «Шоптыколь», «Ой Карогай», «Сарыкүм». Исследованы поверхностные включения в углях с применением оптических USB-микроскопов, а также состав включений и общий состав примесей в углях методами энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с введением пробы в дуговой разряд способом просыпки. Золото определяли методом сцинтилляционной АЭС с использованием комплекса «Гранд-Поток». По результатам анализа в углях месторождений «Ой Карогай», «Сарыкүм», «Кулан» включения имеют кристаллическую форму и относятся к пиритам. Показано, что золото и серебро присутствуют в виде плоских включений, имеющих круглую форму, только в углях месторождения «Шоптыколь». По данным сцинтилляционного анализа при переплавке включения образуют частицы сплава золота и серебра. Содержание золота в обобщенных пробах угля месторождения «Шоптыколь» составляет 0,007 г/т, серебра — 0,03 г/т. Показано, что сцинтилляционное определение драгоценных металлов в бурых углях Казахстана с применением комплекса «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС является более экспрессным при сравнимых пределах обнаружения, чем с использованием таких методов, как атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС).

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализ; атомно-эмиссионный анализ с прямым вводом порошковых проб в дуговой разряд; метод сцинтилляций; золото; серебро; бурые угли; USB-микроскоп; атомно-эмиссионные спектры; рентгеновские спектры; временное разрешение.

NOBLE AND RARE METALS IN SOME COAL DEPOSITS OF KAZAKHSTAN

© German A. Shevelev¹, Ludmila I. Vasilenko¹, Emma N. Kamenskaya¹,
Tleuzhan S. Turmagambetov¹, Nikolay G. Kamenskiy²,
Aleksandr A. Poyaurel², Kabken Dzh. Aibekov²

¹ Center Consulting LLP, Almaty, Republic of Kazakhstan; e-mail: german@2k.kz

² Two Kay LLP, Almaty, Republic of Kazakhstan; e-mail: nik.kamenskiy@2k.kz

Received October 3, 2018. Revised October 29, 2018. Accepted November 25, 2018.

The concentrations of the impurities in brown coals some of Kazakhstan deposits — “Kulan”, “Shoptikol”, “Oi Karogai”, “Sarykum” — were determined. Surface inclusions in coals were studied using optical USB microscopes. The composition of inclusions and total composition of coals were analyzed by both X-ray spectrometry with energy dispersion and atomic emission spectrometry using “Grand-Potok” complex with sample introduction by the spill-injection method into an arc discharge and recording spectra with an analyzer MAES. Gold was determined on a “Grand-Potok” complex using scintillation method. The coals of “Oi Karogai”, “Sarykum”, and “Kulan” deposits exhibited inclusions of pyrite in crystalline form. It was shown, that both gold and silver are present only in the coals of the “Shoptikol” deposit in the form of flat round inclusions. Inclusions formed particles of gold-silver alloy upon melting according to data of scintillation analysis. The average concentrations of gold and silver in the coal samples of the “Shoptikol” deposit are 0.007 and 0.03 ppm, respectively. It is shown that scintillation determination of precious metals in brown coals of Kazakhstan on a “Grand-Potok” complex with MAES analyzer is more

rapid compared to the methods of inductively-coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), atomic emission spectrometry (AES) and atomic absorption spectrometry (AAS) at comparable detection limits.

Keywords: X-ray fluorescence energy-dispersive analysis; atomic emission analysis with direct injection of powder samples into the arc discharge; scintillation method; gold; silver; brown coals; USB microscope; atomic emission spectra; X-ray spectra; time resolution.

Вопросам комплексной переработки минерального сырья, в том числе угля, уделяется большое внимание в плане извлечения полезных компонентов как из самого угля, так и в процессе переработки золы от его сжигания. Проблемы, связанные с комплексным использованием углей, описаны во многих работах [1 – 9], где приведены результаты определения элементного и минерального состава углей и зол от их сжигания в основном различных регионов Российской Федерации. Определены ценные и токсичные элементы-примеси, оценены перспективы их извлечения из бурых углей и зол. Однако аналогичной информации по месторождениям бурых углей Казахстана недостаточно. В связи с этим исследование примесного состава бурых углей Казахстана и перспектив их комплексной переработки является актуальной задачей.

Экспериментальная часть. В работе изучали примесный состав бурых углей следующих месторождений Казахстана: «Шоптыколь», «Кулан», «Ой Карогай» и «Сарыкум». Для этой цели использовали рентгенорадиометрический спектрометр РЛП 21 производства ТОО «Аспап Гео» с полупроводниковым детектором (Казахстан) и атомно-эмиссионный комплекс «Гранд-Поток» производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника» (Российская Федерация). Данное оборудование внесено в область аккредитации аналитической лаборатории ТОО «Центр Консалтинг», которая аккредитована по стандарту ГОСТ ИСО 17025–2009. Состав поверхностных включений исследовали также с применением рентгеновского микроанализатора М4 «Торнадо» (Bruker) с локальностью 0,3 мм. Фотографии поверхности углей были сделаны с помощью USB-микроскопа с увеличением до 200 раз и разрешением 5 Мп. Для исследований отбирали как точечные (штуфные), так и керновые (точечные, бороздовые, секционные) пробы, которые перед измерениями истирали до 200 меш. Истертые пробы засыпали в специальные кюветы и анализировали с использованием рентгеновского спектрометра РЛП 21 без прессования: одновременно анализировали до 9 проб и определяли до 44 элементов в диапазоне содержаний от 0,0001 до 90 %. С применением комплекса «Гранд-Поток» с быстродействующим анализатором МАЭС определяли золото, платиновые металлы и легкие элементы, такие как В, Ве, Li, F. При определе-

нии золота и платиновых металлов использовали метод сцинтилляционной АЭС (САЭС) [10]. Порошкообразную пробу массой до 150 мг просыпали в электрическую дугу в течение 15 с, при этом каждые 3 мс измеряли интенсивности вспышек частиц золота на длине волны 267,595 нм при их сторании в дуговом разряде. В результате регистрировали распределение интенсивности сигнала золота на указанной длине волны в течение времени поступления пробы в дуговой разряд (13 с) с дискретностью (временным разрешением) 3 мс. Содержание Au в исследуемых образцах определяли по градуировочному графику, построенному с использованием стандартных образцов (регистрировали общее количество частиц и их общую интенсивность). Метод позволяет определять золото и серебро в пробах угля с пределами обнаружения до 0,007 и 0,03 г/т соответственно.

Валовый анализ бурых углей. Результаты РФА истертых проб бурых углей приведены в табл. 1. Для анализа отбирали точечные пробы из средней части пласта, содержащего наибольшее количество углерода и наименьшее количество примесей по визуальным оценкам и в соответствии с методикой, разработанной в компании ТОО «Центр Консалтинг» (методика позволяет по комптоновскому рассеянию от образца определять содержание углерода и зольность углей). В таблице приведены усредненные данные для разных пластов и разных глубин. Видно, что суммарное содержание примесей в разных месторождениях колеблется от 7 до 30 %. Повышенное содержание железа и серы в углях месторождения «Ой Карогай» (25,14 и 9,5 % соответственно) свидетельствует о наличии пирита. Результаты определения драгоценных металлов в углях методом САЭС с использованием комплекса «Гранд-Поток» приведены в табл. 2. Видно, что в углях месторождения «Ой Карогай» пирит не содержит более 0,03 г/т золота и серебра, как и угли месторождений «Кулан» и «Сарыкум».

Бурые угли разных частей месторождения «Шоптыколь» содержат от 0,003 до 3 г/т и более золота и от 0,03 до 0,1 г/т серебра. Рентгеновский спектрометр РЛП 21 позволяет определять золото, платину, иридий и осмий на уровне 10 – 20 г/т, что является пределом обнаружения для данного прибора, поэтому результатов определения указанных элементов нет в табл. 1. Основная масса золота и серебра содержится во включени-

Таблица 1. Результаты РФА (%) углей различных месторождений угля Казахстана

Элемент	Месторождение			
	«Кулан»	«Шоптыколь»	«Сарыкум»	«Ой Карогай»
Al	2,9	0,79	1,7	<0,2
Si	4,35	<0,06	2,0	<0,04
P	0,035	0,15	0,065	<0,01
S	1,7	1,29	5,86	9,5
K	<0,02	2,18	0,54	<0,02
Ca	0,73	1,62	1,9	0,83
Ti	0,76	<0,003	0,1	<0,005
V	0,017	0,024	<0,001	<0,002
Cr	<0,0007	<0,0008	<0,0007	<0,001
Mn	<0,0007	0,0031	0,015	<0,001
Fe	0,47	0,667	1,4	25,14
Co	0,006	0,0032	0,003	<0,0001
Ni	0,0018	<0,0003	<0,0003	0,0055
Cu	0,0072	0,0009	0,0016	0,0028
Zn	0,002	<0,0002	<0,0002	0,020
Ga	0,73	0,0006	0,0007	0,0008
Ge	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0005
As	<0,0001	<0,0001	0,0006	<0,0001
Se	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Sc	0,02	0,031	0,008	0,025
Br	0,0014	0,0026	0,0023	0,031
Rb	<0,00007	0,00042	0,0003	<0,0001
Sr	0,0025	0,11	0,0056	0,024
Y	0,0013	0,00055	0,0007	<0,0001
Zr	0,0076	<0,0001	0,0022	0,0002
Nb	0,0003	<0,00001	0,00009	<0,0001
Mo	0,00054	0,00009	0,00017	0,0024
Pd	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,0001
Ag	<0,00005	<0,00006	<0,00005	<0,0001
Cd	<0,00008	<0,00009	0,00022	<0,0001
Sn	<0,002	<0,002	0,043	0,025
Sb	<0,0009	<0,001	<0,001	<0,003
Ba	0,013	0,017	0,022	<0,01
Ta	0,018	0,0086	0,004	0,0064
W	<0,001	0,004	0,002	<0,001
Re	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Hg	<0,0001	<0,0004	<0,0004	<0,0009
Pb	0,0019	<0,0003	<0,0003	<0,001
Bi	<0,0002	<0,0003	<0,0002	<0,001
Ce	0,018	0,010	<0,003	<0,007
Nd	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Th	<0,0001	<0,0004	<0,0001	<0,0001
U	0,00209	<0,0001	<0,0001	<0,0001

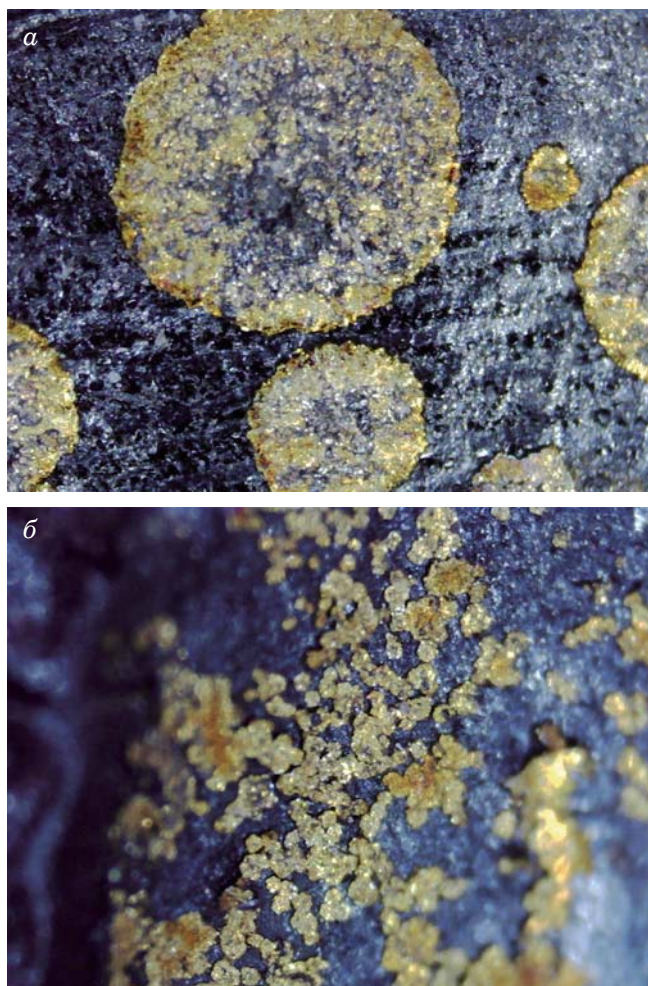


Рис. 1. Включения на поверхности угля месторождения «Шоптыколь»: отдельные включения от 1 мм и менее (а) и сростки отдельных включений (б)

ях на поверхности трещин в угле, о чем свидетельствуют фотографии, сделанные с помощью USB-микроскопа при увеличении в 100 – 200 раз (рис. 1). На поверхности обломков проб месторождения «Шоптыколь» видны включения круглой формы разных размера и плотности (от отдель-

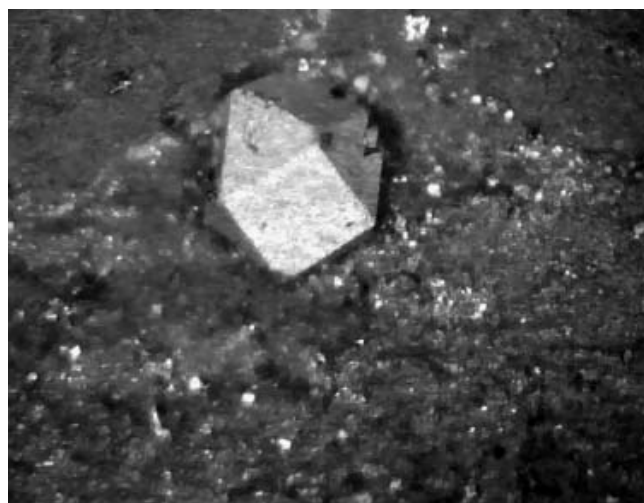


Рис. 2. Отдельный кристалл пирита на поверхности угля месторождения «Кулан»

ных частиц до 1 мм в диаметре до сплошных сростков частиц площадью в несколько квадратных сантиметров, включающих частицы круглой формы до 10 мкм и менее). Эти образования не однородны по толщине: по центру толщина меньше, чем по краям. На рис. 2 приведена фотография включения кристалла пирита на поверхности угля месторождения «Кулан». Включения на поверхности угля месторождения «Ой Карогай» также представляют собой кристаллы пирита по результатам рентгеновского анализа. Для исследования состава поверхностных включений угля месторождения «Шоптыколь» их соскоблили с поверхности и проанализировали методом РФА: обогащенный таким образом материал (соскоб) содержал 68 г/т золота и 17 г/т серебра. При изучении материала соскоба под микроскопом оказалось, что включения сохраняли изначальную круглую форму. Чтобы убедиться, что включения в углях месторождения «Шоптыколь» содержат золото и серебро, поверхность угля изучили с помощью рентгеновского микроанализатора

Таблица 2. Результаты определения драгоценных металлов (г/т) в бурых углях месторождений Казахстана методом САЭС

Элемент	Месторождение			
	«Кулан»	«Шоптыколь»	«Сарыкум»	«Ой Карогай»*
Au	<0,01	0,003 – 3	<0,03	<0,03
Ag	<0,03	0,03 – 0,1	<0,03	<0,03
Pt	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Pd	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Ir	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Os	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Ru	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03

* Результаты приведены в %.

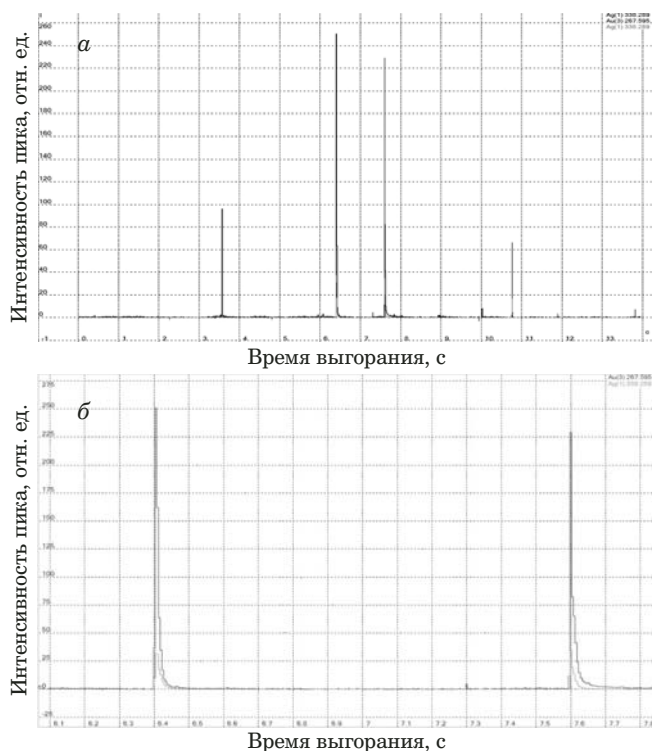


Рис. 3. Зависимость интенсивности линий Ag I 338,289 нм и Au I 267,595 нм от времени выгорания прокаленных при температуре 1000 °С включений при просыпке в дуговой разряд атомно-эмиссионного комплекса «Гранд-Поток» (а) и фрагмент данной регистрограммы (б)

с локальностью 300 мкм: исследования подтвердили наше предположение. Соскобленный материал прогревали при температуре 1000 °С в течение часа для восстановления золота до металла. После прокаливании соскоба с помощью микроскопа не наблюдали круглых включений, в том числе и на частицах угля, однако появились желтые частицы неправильной формы, которые отобрали под микроскопом и проанализировали методом РФА. Измерения показали, что это золото и серебро (сплав). Образцы углей всех месторождений были проанализированы с использованием атомно-эмиссионного комплекса «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС для определения золота и платиновых металлов. Уникальные возможности этого комплекса по определению драгоценных металлов в различных объектах описаны в работе [10]. Преимущество метода САЭС перед другими методами атомно-эмиссионного анализа состоит в том, что анализу подвергается порошковая проба с размерами частиц от 100 мкм и менее, которую вводят непосредственно в дуговой разряд в течение 10 – 15 с с помощью транспортерной ленты, т.е. это методика прямого ввода образца без растворения или прессования. От засыпки образца до получения результата проходит порядка 20 с. Размер представительной про-

бы может составлять до грамма, если проводить 5 – 6 параллельных определений.

Таким образом, при своей экспрессности метод обеспечивает пределы обнаружения золота и платиновых металлов практически во всех матрицах порядка 0,01 г/т и менее при минимальной пробоподготовке. В работах [1, 2, 9, 10] отмечены затруднения при определении драгоценных металлов в углях, связанные с методами растворения и пробирной плавкой, поскольку углерод является сорбентом для золота. Это вызывает большой разброс результатов определения золота как в углях, так и в черносланцевых рудах, содержащих благородные металлы. Метод САЭС с использованием комплекса «Гранд-Поток» с введением порошковых проб способом просыпки – вдувания свободен от указанных недостатков и в связи с этим является предпочтительным для применения при поисковых и разведочных работах: как указано в работе [10], метод обеспечивает хорошую повторяемость результатов при анализе стандартных образцов. На рис. 3 показаны временные регистрограммы интенсивности линий золота и серебра для проб включений, соскобленных с поверхности угля месторождения «Шоптыколь». Пробы были прокалены в муфельной печи при температуре 1000 °С. При этом, как показывают фотографии прокаленного материала, плоские включения круглой формы на частицах угля исчезли и появились отдельные частицы неправильной формы (предположительно, сплава золота и серебра), что и подтверждают результаты метода САЭС. Видно, что частицы очень крупные (интенсивность сигналов очень высока) и выгорают в течение более 10 мс. Размер частиц золота по данным фотографирования составляет десятки мкм. Как видно из рисунков, сцинтилляции золота и серебра совпадают по времени их выгорания в дуговом разряде с точностью до 3 – 5 мс, что свидетельствует о совместном присутствии золота и серебра в этих частицах (сплав). На рис. 4 (а, б) приведены временные регистрограммы интенсивности линий золота и серебра, полученные для проб рядового порошка угля месторождения «Шоптыколь», который был истерт до 75 мкм: наблюдается значительное количество вспышек золота и серебра. По результатам 10 параллельных определений содержание золота составляет 0,007 г/т (СКО — 60 %), содержание серебра — 0,01 г/т (СКО — 37 %). На рис. 4 (в, г) показаны фрагменты наложенных друг на друга регистрограмм для золота и серебра: видно, что вспышки золота и серебра не совпадают по времени. Это может означать, что включения золота и серебра существуют на поверхности угля раздельно. При прокаливании

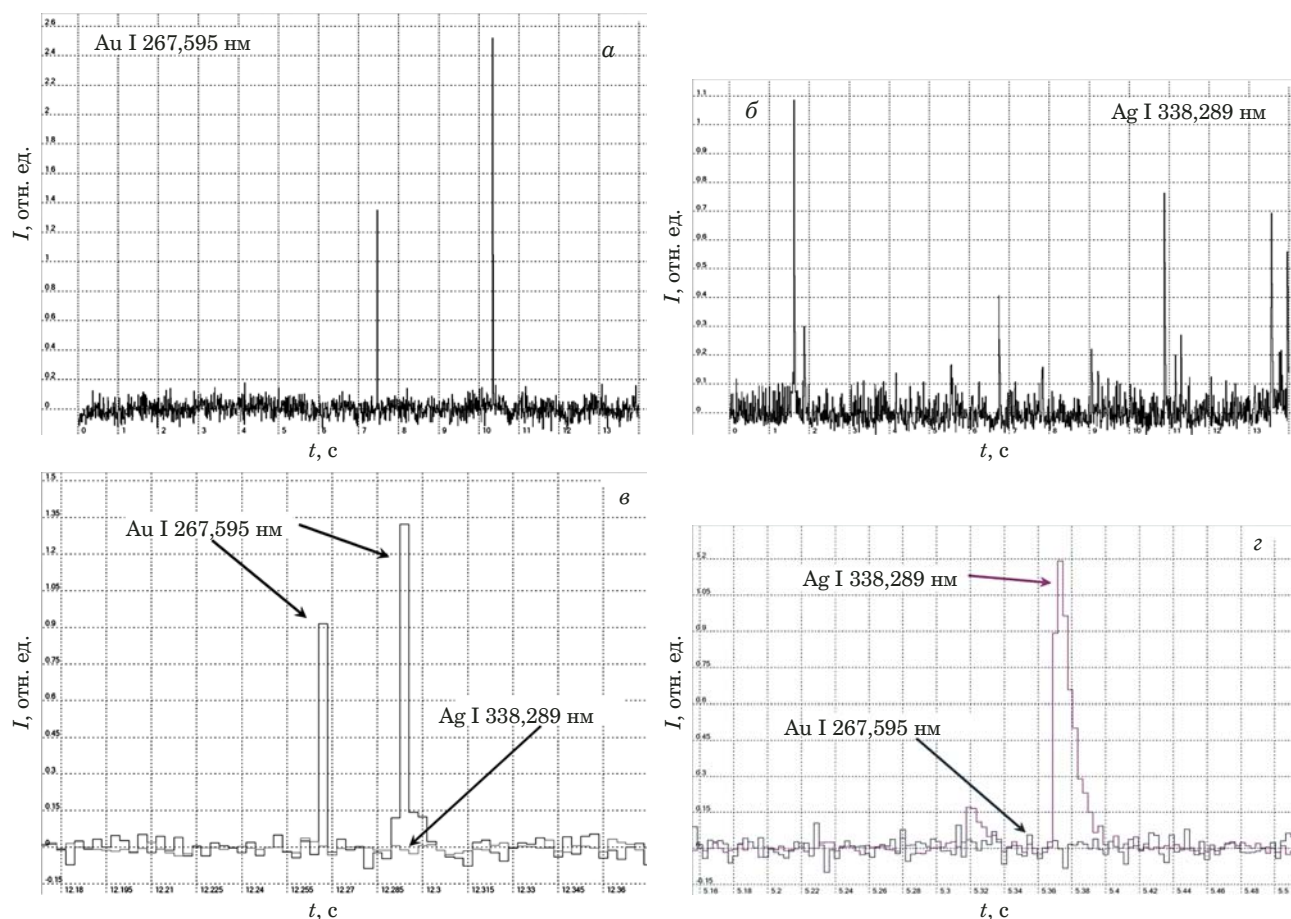


Рис. 4. Временные регистрограммы интенсивности линий золота (а) и серебра (б), зарегистрированные с временным разрешением 3 мс при просыпке обобщенной пробы угля месторождения «Шоптыколь» в дуговой разряд комплекса «Гранд-Поток», и фрагменты наложенных регистрограмм а и б в области различных времен выгорания (в, з)

угля включения образуют сплав, что и подтверждает рис. 3.

Таким образом, определен примесный состав бурых углей месторождений Казахстана «Кулан», «Шоптыколь», «Сарыкум», «Ой Карогай». Показано, что примеси золота, серебра, сульфидов содержатся в угле в виде включений как в кристаллических, так и других формах.

Включения в угле месторождения «Шоптыколь» имеют круглую форму и размер от 1 мкм до 10 мкм и менее, при этом кристаллическая структура не видна. В состав включений входят золото и серебро, которые по данным метода САЭС не связаны друг с другом и находятся в угле раздельно. Включения не однородны по толщине, которая может составлять сотни нм.

При прокаливании частиц угля образуется металлическое золото в виде отдельных частиц неправильной формы. Механизм и природа образования включений круглой формы нам не известны.

Включения в углях месторождений «Кулан» и «Ой Карогай» имеют кристаллическую струк-

туру, по составу и форме микрокристаллов относятся к пиритам и не содержат благородных металлов.

Зола от сжигания углей может содержать драгоценные металлы на уровне менее 0,1 г/т, она также не содержит заметного количества редких и рассеянных элементов.

Определение золота в углях методом САЭС с применением комплекса «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС при введении порошковых проб в дуговой разряд способом просыпки – вдвигания оказалось более экспрессным и эффективным, чем с использованием других прямых методов. При минимальных (кларковых) пределах обнаружения благородных металлов в углях, черносланцевых рудах и породах, содержащих органический углерод в заметных количествах, метод САЭС обеспечивает более экспрессное определение по сравнению с другими современными методами, предусматривающими растворение проб и другую более сложную пробоподготовку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маслов С. Г., Трофимов С. И., Арбузов С. И. Исследование распределения минеральных примесей в окисленных бурых углях Итатского месторождения / Изв. Томского политех. ун-та. 2010. Т. 316. № 3. С. 49 – 53.
2. Ильенок С. С. Самородные элементы в углях и золах Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна / Изв. Томского политех. ун-та. 2013. Т. 323. № 1. С. 65 – 71.
3. Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Развозжаева Э. А. благородные металлы в нерастворимом углеродистом веществе черносланцевых пород и руд по данным прямого атомно-эмиссионного анализа / Геохимия. 2012. Т. 50. № 9. С. 860 – 866.
4. 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. С. 24 – 33.
5. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Ценные элементы-примеси в углях. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006. — 538 с.
6. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. — Екатеринбург: УрО РАН, 2005. — 648 с.
7. Шубин Ю. П. Полезные элементы-примеси в углях Донбасса разных марок / Научные труды УкрНДМИ НАН Украины. 2008. № 2.
8. Гамов М. И., Грановская Н. В., Левченко С. В. Металлы в углях. — Ростов-на-Дону: ЮФХ, 2013. — 45 с.
9. Рождествина В. И., Сорокина А. П., Кузминых В. М. VIII Всероссийская конференция с международным участием «Горение твердого топлива». Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 2012. С. 85.1 – 85.8.
10. Дзюба А. А., Лабусов В. А., Васильева И. Е. и др. Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических пробах / Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 1. С. 6 – 15.

REFERENCES

1. Maslov C. G., Trofimov C. I., Arbuzov C. I. Investigation of the distribution of mineral impurities in oxidized brown coals of the Itat deposit / Izv. Tomsk. Politekh. Univ. 2010. Vol. 316. N 3. P. 49 – 53 [in Russian].
2. Il'enok S. S. Native elements in coals and ash of the Azey deposit of the Irkutsk coal basin / Izv. Tomsk. Politekh. Univ. 2013. Vol. 323. N 1. P. 65 – 71 [in Russian].
3. Vasilyeva I. E., Shabanova E. V., Razvozzhaeva E. A. Noble Metals in the Insoluble Carbonaceous Substance of Black Shales and Ores: Direct Atomic Emission Data / Geochem. Int. 2012. Vol. 50. N 9. P. 771 – 776.
4. Shabanova E. V., Bus'ko A. E., Vasil'eva I. E. Arc scintillation atomic emission analysis of powder samples using a high time resolution MAES / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. P. 24 – 33 [in Russian].
5. Yudovich Y. E., Ketris M. P. Valuable trace elements in coal. — Yekaterinburg: UrO RAN, 2006. — 538 p. [in Russian].
6. Yudovich Y. E., Ketris M. P. Toxic trace elements in fossil coal. — Yekaterinburg: UrO RAN, 2005. — 648 p. [in Russian].
7. Schubyn Yu. P. Useful elements-impurities in different brands coals of Donbass / Nauch. Tr. UkrNDMI NAN Ukrainy. 2008. N 2 [in Russian].
8. Gamov M. I., Granovskaya N. V., Levchenko C. V. Metals in coals. — Rostov-on-Don: UFU, 2013. — 45 p. [in Russian].
9. Rogdestvina V. I., Sorokina A. P., Kuzminjeh V. M. Combustion of solid fuel / VIII All-Russian Conference with international participation. Kutateladze Thermophysics Institute SB RAS, 2016. P. 85.1 – 85.8 [in Russian].
10. Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasil'eva I. E., et al. Analytical capabilities of "Grand-Potok" spectral system for the scintillation determination of gold and silver in geological samples / Anal. Kontrol'. Analytics and Control. 2017. Vol. 21. N 1. P. 6 – 15 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-45-49

ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА «ГРАНД-ПОТОК» С ВВЕДЕНИЕМ ПРОБЫ В ДУГОВОЙ РАЗРЯД СПОСОБОМ ПРОСЫПКИ – ВДУВАНИЯ

© Герман Алексеевич Шевелев¹, Людмила Ильинична Василенко¹, Ольга Михайловна Пахорукова¹, Ольга Николаевна Кошелева¹, Тлеужан Сабиржанович Турмагамбетов¹, Эмма Николаевна Каменская¹, Николай Геннадьевич Каменский², Анатолий Александрович Дзюба³

¹ ТОО «Центр Консалтинг», г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: german@2k.kz

² ТОО «Два Кей», г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: info@2k.kz

³ ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

*Статья поступила 3 октября 2018 г. Поступила после доработки 28 октября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Для эмиссионного экспресс-определения фтора в пробах флюорита была опробована дополнительная линейка БЛПП-369, установленная в спектрометр «Гранд». Фторсодержащие пробы флюорита вводили в плазму дугового разряда способом просыпки – вдувания с одновременным введением оксида кальция квалификации осч по второй транспортной ленте. Использование дополнительной линейки с рабочим диапазоном 528 – 536 нм позволило получить развернутый молекулярный спектр CaF с интенсивностью, достаточной для определения фтора в пробах флюорита. Линейный динамический диапазон построенной градуировочной зависимости — 0,12 – 47,63 %. Было проанализировано порядка 200 проб флюорита. Интеграция дополнительной линейки позволила увеличить верхнюю границу определяемых содержаний фтора до его максимальных концентраций в флюорите, что значительно упростило и ускорило проведение анализа: отпала необходимость дополнительного разбавления пробы, что, в свою очередь, уменьшило погрешность измерений. Показано, что не требуется вводить дополнительных буферных смесей (кроме CaO) и использовать линии сравнения для определения фтора, что также упрощает проведение измерений.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; метод просыпки – вдувания; фтор; флюорит; атомно-эмиссионные спектры; предел обнаружения; градуировка; фотодиодная линейка.

EMISSION DETERMINATION OF FLUORINE USING “GRAND-POTOK” COMPLEX WITH SAMPLE INJECTION INTO DC ARC BY SPILL-INJECTION METHOD

© German A. Shevelev¹, Lyudmila I. Vasilenko¹, Olga M. Pakhorukova¹, Olga N. Kosheleva¹, Tleuzhan S. Turmagambetov¹, Emma N. Kamenskaya¹, Nikolay G. Kamensky², Anatoly A. Dzyuba³

¹ Center Consulting LLP, Almaty, Republic of Kazakhstan; e-mail: german@2k.kz

² Two Kay LLP, Almaty, Republic of Kazakhstan; e-mail: info@2k.kz

³ “VMK-Optoelektronika”, Institute of Automation and Electrometry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia; e-mail: info@vmk.ru

Received October 3, 2018. Revised October 28, 2018. Accepted November 25, 2018.

An additional photodetector array BLPP-369 was installed on a “Grand-Potok” complex for rapid atomic-emission determination of the fluorine concentration in fluorite samples. Introduction of fluorite samples was carried out using the spill-injection method simultaneously with high pure calcium oxide introduction using the second conveyor belt. The use of an additional photodetector array with a spectral range of 528 – 536 nm provides the possibility of expanding the spectrum of CaF molecular lines with the intensity sufficient for determination of fluorine concentrations in fluorite samples. A calibration curve for fluorine determination in a concentration range of 0.12 – 47.63% was plotted using measurement results for 200 fluorite samples. Integration of the additional photodetector array provided increased detection limit for the mass fractions of fluorine up to the maximum possible concentrations in fluorite samples. The observed effect simplifies and speeds up the analysis in the absence of the necessity to dilute the sample, thus reducing the error of measurements. The results show that there is no need to introduce

additional buffer mixtures (except CaO) and use reference lines to determine the fluorine concentration, which also simplifies the measurement procedure.

Keywords: atomic emission spectral analysis; spill-injection method; fluorine; fluorite; atomic emission spectra; detection limits; calibration; photodetector array.

Методика определения фтора по эмиссии молекулы CaF при введении пробы в дуговой разряд способом просыпки – вдувания была разработана в 70-х годах В. Р. Огневым и Л. Л. Петровым в Институте геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН [1]. Для получения максимально интенсивной молекулярной полосы CaF необходимо смешивать анализируемую пробу с модификатором, содержащим 50 % графитового порошка, 43 % оксида кальция и 7 % хлорида натрия. В методике использовали фотографическую регистрацию спектра, и для определения фтора был выбран первый кант полосы CaF с длиной волны 529,100 нм.

В настоящее время для регистрации спектров используют фотодиодные линейки и специальное программное обеспечение для обработки спектров. В связи с этим существующая методика была усовершенствована и доработана рядом авторов [2, 3]. В указанных работах приведены результаты исследований для двух различных способов подачи пробы в плазму дугового разряда: способа просыпки – вдувания и испарения из канала электрода. Сотрудниками ИГХ СО РАН разработана методика [4] количественного химического анализа горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, зол, шлаков, руд и продуктов их переработки методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с фотоэлектрической регистрацией спектров и введением пробы в дуговой разряд способом просыпки – вдувания — ФР.1.31.2015.20474. Методика предназначена

для определения от 0,0050 до 3,5 % масс. фтора. В работе [3] измеряли интенсивность четырех кантов молекулярной полосы CaF с длинами волн 529,11; 529,29; 529,86 и 531,48 нм.

Цель настоящей работы, проведенной в аналитической лаборатории ТОО «Центр консалтинг», — определение фтора в пробах флюорита, в которых содержание фтора в большинстве случаев значительно выше, чем возможно определить по методикам [2 – 4].

Аппаратура и реактивы. В работе использовали атомно-эмиссионный комплекс «Гранд-Поток» (рис. 1), состоящий из спектрометра «Гранд», анализатора МАЭС и установки «Поток», предназначенной для возбуждения в электрической дуге эмиссионных спектров порошковых проб методом просыпки – вдувания [5, 6]. Рабочий спектральный диапазон спектрометра — 190 – 350, 385 – 943 нм (рис. 2). Для расширения рабочего диапазона, кроме стандартной комплектации линеек фотодетекторов БЛПП-369, в спектрометр установлены: линейка БЛПП-2000 (258 – 269 нм, для сцинтилляционного определения золота) [7] и спектрометр «Коллибри-2» [8] (475 – 943 нм). Кроме того, по просьбе ТОО «Центр Консалтинг» специалистами ООО «ВМК-Оптоэлектроника» была установлена дополнительная линейка с рабочим спектральным диапазоном 528 – 536 нм (см. рис. 2) для определения фтора. Все измерения и обработку

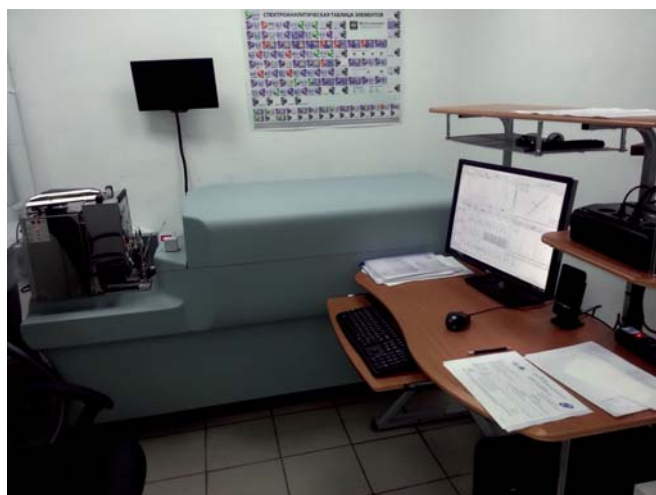


Рис. 1. Атомно-эмиссионный комплекс «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС

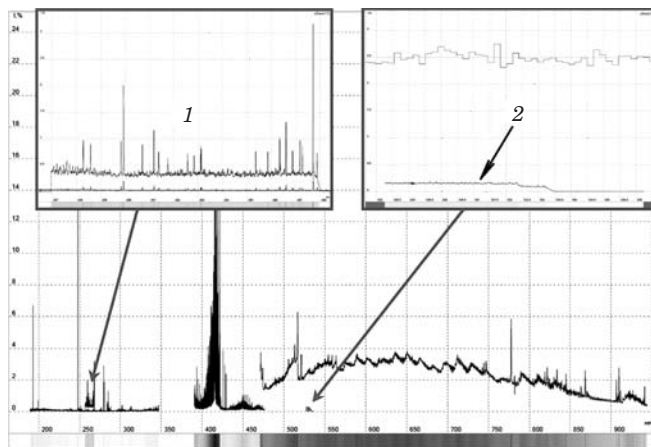


Рис. 2. Пример спектров, зарегистрированных во всем рабочем диапазоне отдельными линейками, для сцинтилляционного определения золота (1) и определения фтора (2)

спектров выполняли с помощью программного обеспечения «Атом 3.3» [9].

Для построения градуировочной зависимости использовали стандартные образцы (СО), содержащие от 0,12 до 47,63 % фтора: СО состава сланца черного (СЧС-1) ГСО 8549–2004 (0,12 % F); СО состава хвостов флюоритовых (ХФ-32) ГСО 5133–89 (2,03 % F, в пересчете на CaF_2 — 4,17 %); СО состава руды карбонатноплавиковошпатовой (Яр-1) ГСО 2665–83 (18,49 % F, в пересчете на CaF_2 — 38,00 %); СО состава концентрата плавиковошпатового химического обога-

щения (ФХС-98) ГСО 6346–92 (47,63 % F, в пересчете на CaF_2 — 97,87 %).

Установка дополнительной линейки (528 – 535 нм) позволила определять высокие содержания фтора без разбавления пробы. На рис. 3 показаны примеры спектра ГСО 6346–92 (с высоким содержанием фтора): из рис. 3, а видно, что при использовании спектрометра «Колибри-2» в спектре наблюдается зашкаливание всех пиков молекулярной полосы CaF , что делает невозможным определение фтора по канту полосы 529,11 нм без дополнительного разбавления пробы. В то же время в спектре, полученном с использованием новой линейки (см. рис. 3, б, в), молекулярные пики четко разделены и их интенсивность значительно ниже, что позволяет анализировать пробу без дополнительного разбавления.

При обработке спектров исследовали возможность использования других пиков (529,29 нм; 529,69 нм; 529,86 нм) молекулярной полосы CaF для определения фтора. Первый пик молекулярной полосы CaF с длиной волны 529,11 нм был выбран как оптимальный для построения градуировочной зависимости и проведения измерений. Кроме того, изучили возможность применения линии Са в качестве внутреннего стандарта: результаты показали неэффективность его использования, что подтверждается литературными данными [1, 3, 10]. При проведении измерений использовали минимальное время экспозиции 5 мс.

Применение дополнительной линейки позволило построить градуировочный график (рис. 4) без введения модификатора, описанного в работах [2, 3], и без использования линий сравнения.

На рис. 5 приведены фрагменты спектров четырех СО, используемых для градуировки, в области первого канта молекулярной полосы CaF

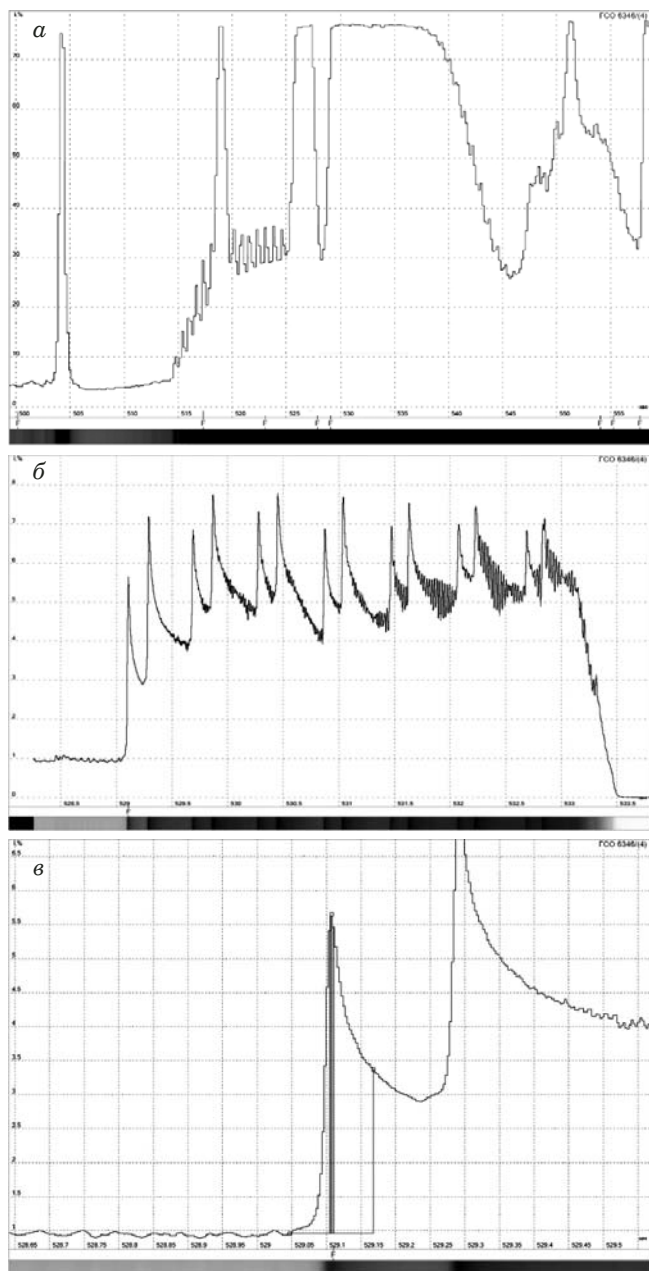


Рис. 3. Фрагменты спектра СО ГСО 6346–92 с содержанием фтора 47,63 %, зарегистрированные с помощью спектрометра «Колибри-2» (а), дополнительной линейки БЛПП-369 (б); в — первый кант молекулярной полосы CaF (529,11 нм)

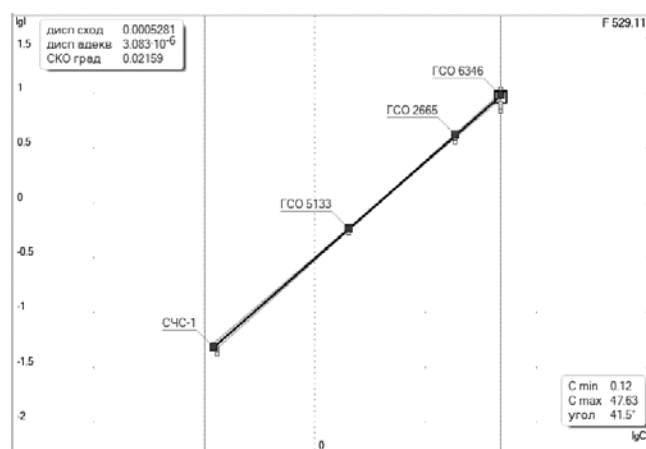


Рис. 4. Градуировочный график для определения фтора, построенный с использованием четырех СО

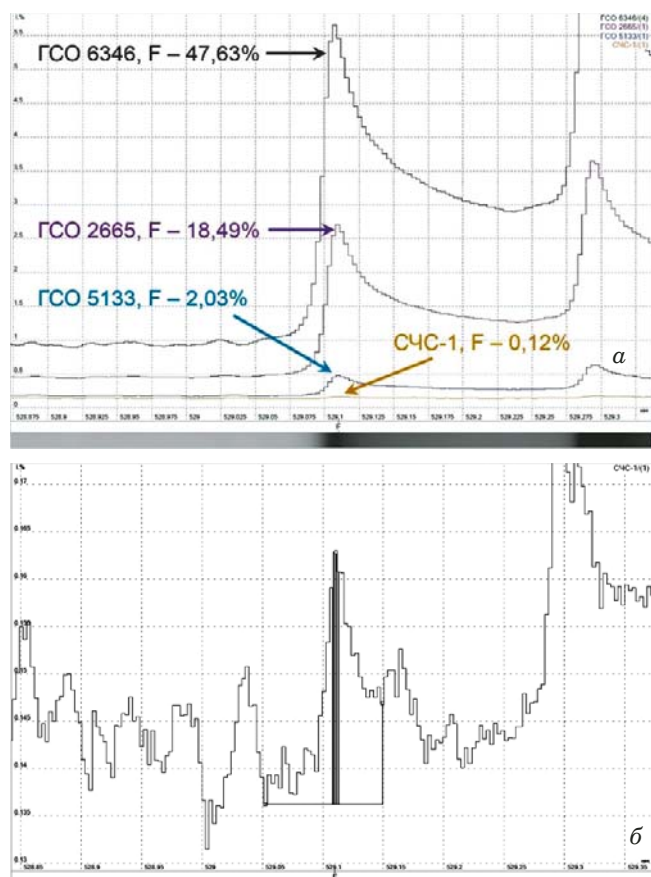


Рис. 5. Фрагменты спектров четырех СО с различным содержанием фтора в области первого канта молекулярной полосы CaF (529,11 нм) (а) и фрагмент спектра СО СЧС-1, содержащего 0,12 % F (б)

(529,11 нм). Видно, что при выбранных режимах работы прибора предел обнаружения фтора достаточно высокий, порядка 0,1 %. С другой стороны, имеется значительный запас по максимально определяемой концентрации фтора. Так как задачей был анализ проб флюорита, содержание фтора в которых, как правило, значительно, для нас более важна возможность проведения измерений в диапазоне высоких концентраций без дополнительного разбавления пробы.

Целью работы было определение фтора в пробах флюорита (CaF_2) месторождения «Кулановское». После построения градуировочного графика проанализировали 202 порошковые пробы флюорита с размером зерен менее 100 мкм. Интервал определяемых содержаний фтора в образцах флюорита (от 0,2 до 40 %) укладывается в линейный динамический диапазон построенного градуировочного графика, что позволяет получать достоверные результаты определения фтора. При необходимости определения более низких содержаний фтора можно понизить предел обнаружения изменением режима работы прибора, например, увеличением времени минимальной экспозиции.

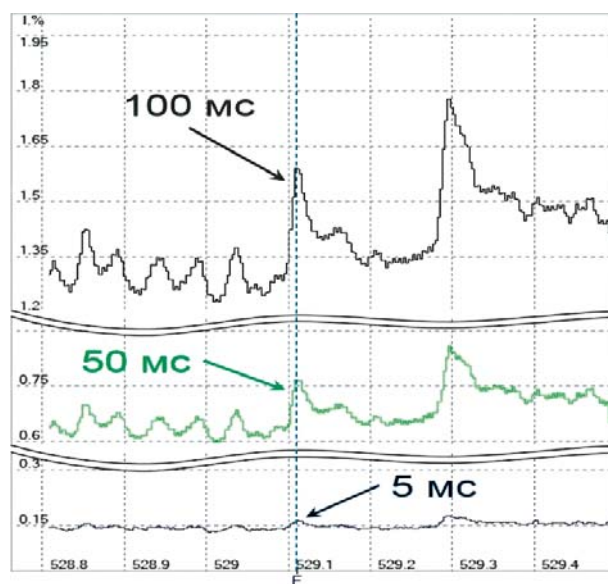


Рис. 6. Фрагменты спектров СЧС-1 в области 529,11 нм, зарегистрированных при различном времени экспозиции

Для уменьшения предела обнаружения фтора мы провели эксперимент по изменению режима регистрации спектра: были зарегистрированы спектры СО СЧС-1 с различным временем экспозиции (рис. 6). При увеличении времени экспозиции наблюдалось значительное увеличение интенсивности сигнала (и естественно, увеличение интенсивности фона), которое с вычетом фона составило: для 50 мс — 5,3 раза и для 100 мс — 11,7 раз. Таким образом, можно понизить предел обнаружения фтора на порядок величины, изменяя только время экспозиции.

Исследовали также влияние добавления оксида кальция на интенсивность сигнала при анализе проб флюорита. Для того чтобы связать весь фтор в соединение CaF, просыпку проб осуществляли одновременно с просыпкой CaO (осч) с двух транспортных лент. Оксид кальция добавляли к навеске пробы в соотношении 1:1 (по массе) для того, чтобы перевести как можно больше фтора в CaF. На рис. 7 показано, как меняется интенсивность канта полосы CaF при просыпке пробы с добавлением CaO. Видно, что для получения максимально интенсивного канта полосы CaF предпочтительно вводить избыток кальция.

Таким образом, показано, что использование новой линейки с рабочим спектральным диапазоном 528 – 536 нм в спектрометре «Гранд-Поток» позволяет получать спектры с достаточной интенсивностью для определения фтора по канту молекулярной полосы CaF 529,11 нм.

Интеграция новой линейки также позволила увеличить верхнюю границу определяемых содержаний фтора по сравнению с существующими методиками без использования разбавления

пробы. Экспериментально подтверждено, что можно понизить предел обнаружения фтора путем увеличения времени экспозиции.

При проведении измерений необходимо добавление только оксида кальция в достаточном для полного связывания фтора количестве и не требуется добавок буферных смесей. Полученные результаты показывают, что использование дополнительной линейки упрощает и ускоряет проведение анализа фторсодержащих проб.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии / Под ред. Я. Д. Райхбаума. — Новосибирск: Наука, 1976.
2. **Чумакова Н. Л., Зарубина О. В., Халбаев В. Л.** Определение фтора в почвах г. Иркутска методом атомно-эмиссионного анализа / Вестник ИрГТУ. 2013. № 1(72). С. 55 – 58.
3. **Шабанова Е. В.** Многомерная обработка спектральной информации в дуговом атомно-эмиссионном анализе природных и техногенных образцов. дис. ... докт. физ.-мат. наук. — Иркутск, 2013.
4. http://www.fundmetrology.ru/06_metod/2view_file.aspx?id=20474 (дата обращения 3.10.2018).
5. **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.
6. **Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Зарубин И. А.** Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 15 – 19.
7. **Дзюба А. А., Лабусов В. А., Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Бабин С. А.** Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических пробах / Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 1. С. 6 – 15.
8. **Зарубин И. А., Гаранин В. Г., Лабусов В. А.** Применение малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 86 – 89.
9. <http://www.vmk.ru> (дата обращения 3.10.2018).
10. **Васильева И. Е., Кузнецов А. М., Васильев И. Л., Шабанова Е. В.** Градуировка методик атомно-эмиссионного анализа с компьютерной обработкой спектров / Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 12. С. 1238 – 1248.

REFERENCES

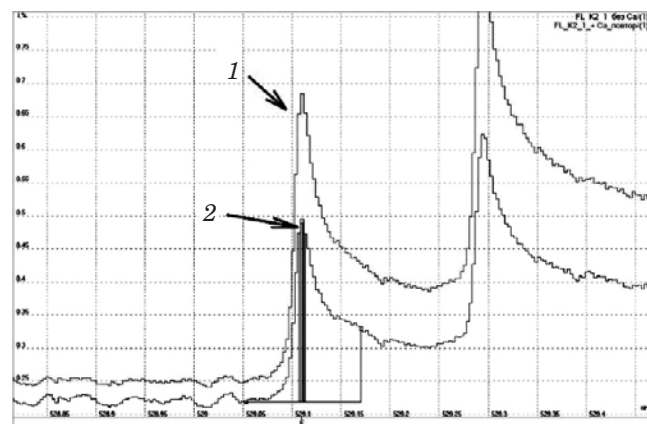


Рис. 7. Фрагменты спектров одной и той же пробы флюорита, полученных с добавлением (1) и без добавления (2) оксида кальция

2. **Chumakova N. L., Zarubina O. V., Khalbaev V. L.** Determination of fluorine in the soils of Irkutsk by the atomic emission analysis method / Vestnik IrSTU. 2013. N 1(72). P. 55 – 58 [in Russian].
3. **Shabanova E. V.** Multidimensional processing of spectral information in arc atomic-emission analysis of natural and technogenic samples. PhD Thesis. — Irkutsk, 2013 [in Russian].
4. http://www.fundmetrology.ru/06_metod/2view_file.aspx?id=20474 (accessed October 3, 2018).
5. **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].
6. **Labusov V. A., Garanin V. G., Zarubin I. A.** New spectral systems based on MAES analyzers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N. 1. Part II. P. 15 – 19.
7. **Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasilieva I. E., Shabanova E. V., Babin S. A.** Analytical capabilities of the Grand-Potok spectral complex with scintillation determination of gold and silver content in geological samples / Analit. Kontrol'. 2017. Vol. 21. N 1. P. 6 – 15 [in Russian].
8. **Zarubin I. A., Garanin V. G., Labusov V. A.** Application of the small-sized “Kolibri-2” spectrometer in atomic emission analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 86 – 89.
9. <http://www.vmk.ru> (accessed October 3, 2018).
10. **Vasilieva I. E., Kuznetsov A. M., Vasilyev I. L., Shabanova E. V.** Graduating of the methods of atomic emission analysis with computer processing of spectra / Zh. Analit. Khim. 1997. Vol. 52. N 12. P. 1238 – 1248 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-50-55

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ

© Татьяна Яковлевна Гусельникова¹, Альфия Рафаэлевна Цыганкова^{1,2}, Анатолий Ильич Сапрыкин^{1,2}

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

² Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия; e-mail: alphiya@niic.nsc.ru

Статья поступила 3 октября 2018 г. Поступила после доработки 3 октября 2018 г. Принята к публикации 25 ноября 2018 г.

Разработана методика концентрирования примесей в высокочистом диоксиде германия (GeO_2) с применением микроволновой системы пробоподготовки MARS 5. Основу пробы удаляли путем парофазной отгонки германия в виде летучего тетрахлорида (GeCl_4). Выбраны параметры работы микроволновой системы, галогенирующий реагент и условия отделения основы пробы более чем на 99 %. Разработана комбинированная методика количественного химического анализа (КХА) GeO_2 методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дугой постоянного тока (ДПТ-АЭС) с многоканальным анализатором спектров МАЭС производства «ВМК-Оптоэлектроника». Определено остаточное содержание германия в растворах, полученных после парофазной отгонки основы пробы. Показано, что пределы обнаружения (ПО) 46 элементов при ДПТ-АЭС анализе диоксида германия с предварительным концентрированием примесей находятся в диапазоне $n \cdot 10^{-8} - n \cdot 10^{-4}$ % масс. Правильность комбинированной ДПТ-АЭС методики подтверждена экспериментом «введено – найдено».

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия с дугой постоянного тока; предварительное концентрирование примесей; пределы обнаружения; высокочистый диоксид германия.

ANALYSIS OF GERMANIUM DIOXIDE USING DIRECT CURRENT ARC ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH PRECONCENTRATION OF TRACE ELEMENTS

© Tatiana Ya. Guselnikova¹, Alphiya R. Tsygankova^{1,2}, Anatoliy I. Saprykin^{1,2}

¹ Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia; e-mail: tguselnikova@niic.nsc.ru

² Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia; e-mail: alphiya@niic.nsc.ru

Received October 3, 2018. Revised October 3, 2018. Accepted November 25, 2018.

A method for trace element concentration in the microwave accelerated reaction system MARS 5 is developed. The vapor-phase distillation was used to remove high-purity germanium dioxide matrix as volatile germanium tetrachloride (GeCl_4). We specified operating conditions of the microwave system and chose a halogenating agent and its volume. The method of quantitative chemical analysis of germanium dioxide by direct current arc atomic emission spectrometry (DCA AES) was developed. The unit for analysis is equipped with a multichannel spectrum analyzer MAES produced by "VMK-Optoelektronika". We also determined the residual content of germanium in the resulting solutions after vapor-phase distillation. The limits for detection of 46 trace elements in DCA AES analysis of germanium dioxide with preconcentration of trace elements ranged from 0.5 ng/g to 1 µg/g. We carried out validation of the combined procedure using "spike test".

Keywords: direct current arc atomic emission spectrometry; preconcentration of trace elements; high purity germanium dioxide.

Высокочистый GeO_2 применяется в рентгеновской спектроскопии, электронной промышленности и медицине. Электронная промышленность использует полупроводниковый материал на ос-

нове германия для изготовления транзисторов, высокоскоростных интегральных схем и т.п. Высокочистый GeO_2 выступает прекурсором для производства функциональных материалов, на-

Таблица 1. Литературный обзор ранее опубликованных методик анализа GeO_2 с предварительным концентрированием примесей

Источ-ник	Пробоподготовка	Число определяемых элементов	Метод анализа	ПО, % масс.
[2]	Отгонка Ge с газообразным хлором и аргоном в качестве газа-носителя после обезвоживания при температуре 84 °С	56	ИСП-МС, ААС-ЭТА	$3,3 \cdot 10^{-9} - 1,8 \cdot 10^{-6}$
[8]	Растворение GeO_2 в предварительно очищенной HCl при нагревании в термостате при 80 °С, отгонка в виде GeCl_4	25	ИСП-АЭС	$5 \cdot 10^{-9} - 2,0 \cdot 10^{-6}$
[9]	Растворение GeO_2 в предварительно очищенной HCl при нагревании в термостате при 80 °С, отгонка в виде GeCl_4	24	ЭТИ-ИСП-АЭС	
[9]	Растворение GeO_2 в предварительно очищенной HCl при нагревании в термостате при 80 °С, отгонка в виде GeCl_4	7	ААС-ЭТА	$1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-7}$
[10]	Растворение GeO_2 в предварительно очищенной HCl при нагревании в термостате при 80 °С, отгонка в виде GeCl_4	31	ДПТ-АЭС	$5 \cdot 10^{-8} - 4 \cdot 10^{-5}$
[11]	Растворение GeO_2 в смеси кислот HNO_3 и HCl (1:1) в автоклаве, упаривание досуха, растворение GeO_2 и парофазная отгонка GeCl_4 в автоклаве	63	ИСП-АЭС, ИСП-МС	$4 \cdot 10^{-9} - 7 \cdot 10^{-4}$
		39	ИСП-АЭС, ИСП-МС	$1 \cdot 10^{-10} - 7,5 \cdot 10^{-6}$
[12]	Парофазная отгонка Ge в микроволновой системе, в смеси кислот HNO_3 : HCl (1:3)	12	ИСП-МС	$4 \cdot 10^{-8} - 3,4 \cdot 10^{-6}$
[13]	Растворение GeO_2 в смеси HNO_3 и HCl (1:5) в кварцевых сосудах при нагревании. Упаривание досуха, растворение полученных солей	16	ИСП-АЭС, ИСП-МС, ААС-ЭТА	$2 \cdot 10^{-7} - 1,4 \cdot 10^{-3}$

пример, при выращивании кристаллов ортогерманата висмута — детекторов γ -излучения [1]; при производстве люминофоров для люминисцентных ламп и как катализатор при производстве полиэтилентерефталевой смолы [2, 3].

Качество функциональных материалов на основе германия определяется примесным составом, однако влияние отдельных элементов на целевые свойства до конца не выяснено, поэтому важно иметь наиболее полную информацию о химическом составе прекурсоров. Технические условия 48-4-545-90, принятые в «Гиредмет», регламентируют определение в GeO_2 11 примесей методом ДПТ-АЭС с пределами обнаружения $10^{-7} - 10^{-6}$ % масс. [4].

Разработка комбинированных методик КХА, сочетающих предварительное концентрирование примесей с возможностями инструментальных методов анализа, позволяет существенно улучшить метрологические характеристики, использовать представительные навески проб и достичь ПО аналитов на уровне $10^{-6} - 10^{-10}$ % масс. [5], а также устранить мешающие влияния матричных компонентов.

Германий имеет несколько летучих галогенидов [6], в аналитической практике чаще всего применяют отгонку основы пробы германия в виде тетрахлорида GeCl_4 , температура кипения которого — +83,4 °С [7].

В табл. 1 представлены ранее опубликованные работы по анализу оксида германия. Во всех работах, кроме [2], [11, способ 3] и [12], использовали подготовку образцов в две стадии: растворение навески и удаление германия в виде тетра-

хлорида. Процедура растворения навески GeO_2 , описанная в работах [8 – 10], занимает 5 – 6 ч, а отгонка германия в работе [2] — 5,5 ч.

Целью настоящей работы была разработка комбинированной методики анализа высокочистого GeO_2 методом ДПТ-АЭС с анализатором МАЭС, включающей предварительное концентрирование примесей с использованием микроволновой системы. Для концентрирования примесей применяли парофазную отгонку германия в виде летучего GeCl_4 в стандартных автоклавах для микроволновой системы пробоподготовки MARS 5 (CEM, Matthews, США). Парофазная отгонка основы пробы происходит без контакта реагента с образцом, что позволяет использовать реактивы без дополнительной очистки. Для этого был изготовлен вкладыш специальной конструкции для стандартных контрольного и рабочего автоклавов (см. рисунок). В углубления 4 фторопластового вкладыша помещали навеску GeO_2 (по 250 мг в трех ячейках), в автоклав вносили 20 мл HCl (осч).

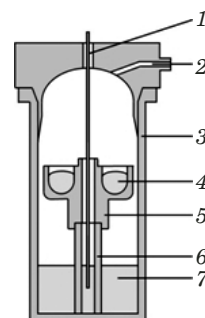


Схема автоклава со вкладышем для парофазного вскрытия и концентрирования проб: 1 — датчик температуры; 2 — крышка автоклава с выходом для датчика давления; 3 — автоклав XP-1500Plus; 4 — углубление с пробой или контрольным опытом; 5 — фторопластовый вкладыш; 6 — подставка для вкладыша; 7 — реагенты

В ходе работы были выбраны: время работы микроволновой печи 75 мин, максимальная температура нагрева 180 °С и максимальное давление 17 атм. После процедуры отгонки в трех углублениях фторпластового вкладыша получили растворы, которые представляли собой бесцветную жидкость объемом 200 – 300 мкл. В полученных растворах определили основной компонент методами ИСП-АЭС (iCap 6500 Thermo Scientific, США) и МП-АЭС (4100 MP-AES Agilent Technologies, США): содержание Ge не превышало 1 % от исходного. Определение германия проводили с использованием образцов сравнения на водной основе, приготовленных из одноэлементного раствора ($C_{\text{Ge}}^0 = 1000$ мг/л), в стандартных условиях, рекомендованных производителем.

Растворы после отгонки переносили во фторпластовые чашки и упаривали под ИК-лампой в боксе с принудительной вентиляцией на графитовом порошке (ГП) осч 8 – 4, содержащем 4 % масс. NaCl. Полученные графитовые концентраты помещали в электроды и регистрировали спектры с использованием спектральной уста-

новки с ДПТ в качестве источника возбуждения. В установку входят: модернизированный спектрограф PGS-2 с решеткой 900 штр/мм, оснащенный 8-кристальной фотодиодной линейкой МАЭС, и генератор «Шаровая Молния» производства «ВМК-Оптоэлектроника» [14]. Спектры регистрировали при силе тока дуги 13 А в спектральном диапазоне 205 – 344 нм. Образцы для построения градуировочных графиков готовили на основе ГП, содержащего 4 % масс. NaCl и примеси в диапазоне $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$ % масс. Примеси вводили из многоэлементных стандартных растворов МЭС 1 – 5 («Скат», г. Новосибирск). Обработку спектров проводили с использованием программы «Атом».

Оценка метрологических характеристик методики ДПТ-АЭС анализа GeO_2 с предварительным концентрированием примесей в микроволновой системе. Парофазная отгонка позволяет отделять германий более чем на 99 %, его влияние на интенсивность аналитических линий элементов-примесей незначительно, поэтому ПО разработанной методики оценивали по ГП, со-

Таблица 2. Пределы обнаружения при ДПТ-АЭС анализе диоксида германия с предварительным концентрированием примесей

Аналитическая линия, нм	ПО, % масс.	Аналитическая линия, нм	ПО, % масс.
Ag I 328,068	$5 \cdot 10^{-8}$	La II 333,749	$2 \cdot 10^{-6}$
Al I 308,215	$2 \cdot 10^{-6} (5 \cdot 10^{-7})^*$	Li I 256,231	$1 \cdot 10^{-5}$
As I 234,984	$1 \cdot 10^{-4}$	Lu II 261,542	$5 \cdot 10^{-7}$
Au I 267,595	$5 \cdot 10^{-7}$	Mg II 280,270	$1 \cdot 10^{-6} (5 \cdot 10^{-7})$
Ba II 233,527	$1 \cdot 10^{-5}$	Mn I 280,108	$1 \cdot 10^{-7} (1 \cdot 10^{-7})$
Be I 234,861	$1 \cdot 10^{-7}$	Mo I 317,034	$4 \cdot 10^{-6}$
Bi I 306,772	$1 \cdot 10^{-6}$	Nb II 316,340	$2 \cdot 10^{-6}$
Ca II 317,933	$2 \cdot 10^{-5}$	Ni I 305,082	$2 \cdot 10^{-6} (2 \cdot 10^{-6})$
Cd I 228,802	$2 \cdot 10^{-7}$	Pb I 283,305	$1 \cdot 10^{-6}$
Ce II 321,894	$4 \cdot 10^{-5}$	Sb I 259,807	$4 \cdot 10^{-6}$
Co I 242,493	$2 \cdot 10^{-6} (2 \cdot 10^{-6})$	Sc II 255,235	$2 \cdot 10^{-6}$
Cr II 284,324	$2 \cdot 10^{-6} (1 \cdot 10^{-6})$	Si I 288,158	— ($2 \cdot 10^{-6}$)
Cu I 324,753	$4 \cdot 10^{-7} (5 \cdot 10^{-7})$	Sm II 338,466	$4 \cdot 10^{-5}$
Dy II 315,652	$2 \cdot 10^{-5}$	Sn I 283,999	$1 \cdot 10^{-6}$
Er II 326,478	$6 \cdot 10^{-6}$	Ta I 296,332	$1 \cdot 10^{-5}$
Eu II 272,778	$6 \cdot 10^{-6}$	Tb II 328,504	$1 \cdot 10^{-4}$
Fe I 302,064	$5 \cdot 10^{-6} (5 \cdot 10^{-6})$	Te I 317,513	$1 \cdot 10^{-5}$
Ga I 294,3637	$2 \cdot 10^{-7} (5 \cdot 10^{-7})$	Ti II 308,804	$3 \cdot 10^{-6}$
Gd II 303,406	$2 \cdot 10^{-6}$	Tm II 313,126	$5 \cdot 10^{-6}$
Hf I 286,637	$5 \cdot 10^{-6}$	Y II 321,668	$1 \cdot 10^{-6}$
Hg I 253,652	$7 \cdot 10^{-5}$	Yb II 289,138	$1 \cdot 10^{-6}$
Ho II 339,898	$7 \cdot 10^{-6}$	Zn I 213,857	$2 \cdot 10^{-6}$
In I 325,608	$4 \cdot 10^{-7}$	Zr II 327,305	$2 \cdot 10^{-6}$
K I 321,702	$5 \cdot 10^{-6}$		

* В скобках приведены пределы обнаружения элементов согласно ТУ 48-4-545-90.

Таблица 3. Результаты эксперимента «введено – найдено» ($P = 0,95$)

Аналитическая линия, нм	Содержание, % масс.		Аналитическая линия, нм	Содержание, % масс.	
	Введено ($n = 3 - 4$)	Найдено ($n = 3 - 12$)		Введено ($n = 3 - 4$)	Найдено ($n = 3 - 12$)
Ag I 328,068	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$(2,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	Hf I 286,637	$(7,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$(8,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(8,0 \pm 3,5) \cdot 10^{-7}$		$(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$		$(9,0 \pm 2,3) \cdot 10^{-4}$	$(8,9 \pm 2,4) \cdot 10^{-4}$
	$(8,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$	$(7,9 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$	Hg I 253,652	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(8,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$
Al I 308,215	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	Ho I 339,898	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(9,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$
	$(5,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$		$(4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$
As I 234,984	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(7,2 \pm 2,5) \cdot 10^{-3}$	In I 325,608	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(7,5 \pm 2,5) \cdot 10^{-7}$
Au I 267,595	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$		$(9,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(9,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$
	$(8,0 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$	$(6,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	K I 321,702	$(4,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$
	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$		$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(4,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$
	$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$		$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(9,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$
Ba II 233,527	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	La II 333,749	$(4,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$
	$(4,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	$(5,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$		$(4,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$(6,7 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$
Be I 234,861	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(9,8 \pm 2,9) \cdot 10^{-7}$	Li I 256,231	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(9,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$
	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$		$(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$
	$(8,0 \pm 2,9) \cdot 10^{-6}$	$(6,6 \pm 2,5) \cdot 10^{-6}$	Lu II 261,542	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
Bi I 306,772	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(6,5 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$		$(4,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(5,3 \pm 2,1) \cdot 10^{-6}$
	$(9,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$		$(9,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(9,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$
	$(3,8 \pm 1,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	Mg II 280,270	$(4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	$(3,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$
Ca II 317,933	$(3,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$	$(4,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$		$(4,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(6,8 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$
Cd I 228,802	$(4,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(5,7 \pm 3,8) \cdot 10^{-6}$	Mn I 280,108	$(9,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(9,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$		$(1,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$
	$(2,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(4,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-5}$		$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
Ce II 321,894	$(5,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	Mo I 317,034	$(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$
Co I 242,493	$(5,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(3,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$		$(9,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(8,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$
	$(8,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$		$(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,2 \pm 1,5) \cdot 10^{-5}$
	$(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	Nb II 316,340	$(4,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(4,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$
Cr I 284,324	$(4,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(4,5 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$		$(4,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(5,1 \pm 1,7) \cdot 10^{-6}$
	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	Ni I 305,082	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
	$(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$		$(3,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(3,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$
Cu I 324,753	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$		$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(1,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$
Dy II 315,652	$(4,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	Pb I 283,305	$(5,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(4,0 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$
	$(9,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(9,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$		$(9,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(9,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$
Er II 326,478	$(4,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$(3,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$		$(4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$
	$(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(5,0 \pm 1,8) \cdot 10^{-6}$	Sb I 259,807	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(9,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$		$(4,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$
Eu II 272,778	$(3,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(3,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	Sc II 255,235	$(4,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(5,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$
	$(9,0 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$	$(8,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}$		$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
	$(4,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$	$(5,7 \pm 1,8) \cdot 10^{-6}$		$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$
Fe I 302,064	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	Sm II 338,466	$(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(4,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$
	$(4,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(4,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$		$(9,0 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$	$(7,7 \pm 3,8) \cdot 10^{-4}$
Ga I 294,3637	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(9,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	Sn I 283,999	$(9,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	$(8,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
	$(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$		$(4,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$
Gd II 303,406	$(5,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(5,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	Ta I 296,332	$(7,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(9,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$
	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(9,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$		$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
	$(4,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(3,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	Tb II 328,504	$(9,0 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
			Te I 317,513	$(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,9 \pm 1,4) \cdot 10^{-5}$

Таблица 3 (окончание)

Аналитическая линия, нм	Содержание, % масс.	
	Введено ($n = 3 - 4$)	Найдено ($n = 3 - 12$)
Ti II 308,804	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(3,9 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$
	$(9,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
	$(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(4,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$
Tm II 313,126	$(9,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$	$(9,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
	$(4,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(4,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$
Y II 321,668	$(4,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(4,5 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$
	$(8,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$(9,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$
	$(4,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(4,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$
Yb II 289,138	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(2,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$
	$(5,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(5,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
Zn I 213,857	$(5,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(4,0 \pm 2,1) \cdot 10^{-6}$
	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
	$(4,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(4,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$
Zr II 327,305	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(6,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$
	$(9,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(9,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
	$(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$(3,7 \pm 1,1) \cdot 10^{-5}$

держателю 4 % масс. NaCl. Значения ПО примесей по разработанной методике, рассчитанные по 3s-критерию вариации фонового сигнала графитового порошка на длине волны элемента ($n = 10$) приведены в табл. 2 и находятся в диапазоне от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-4}$ % масс.

Правильность ДПТ-АЭС анализа GeO_2 с предварительным концентрированием примесей оценили методом «введено – найдено». На навески высокочистого GeO_2 наносили примеси из многоэлементных растворов МЭС, высушивали под ИК-лампой и проводили парофазную отгонку и регистрацию спектров, как было описано выше. Эксперимент «введено – найдено» проводили для разных уровней концентраций (табл. 3).

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что найденные содержания аналитов удовлетворительно согласуются с введенными в пределах доверительного интервала, что подтверждает правильность ДПТ-АЭС анализа диоксида германия с предварительным концентрированием примесей.

Таким образом, разработан способ концентрирования примесей в микроволновой системе MARS 5, позволяющий сократить время подготовки образца. Доказано, что парофазная отгонка основы пробы позволяет использовать реактивы без предварительной очистки. Выбраны условия работы микроволновой системы, галогенирующий агент и его объем. Показано, что пределы обнаружения 46 элементов, в том

числе, 10 технологически важных примесей, при ДПТ-АЭС анализе диоксида германия с предварительным концентрированием примесей находятся в диапазоне $n \cdot 10^{-8} - n \cdot 10^{-4}$ % масс. С помощью эксперимента «введено – найдено» подтверждена правильность разработанной методики: найденные содержания аналитов согласуются с введенными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ 2300784, G01T 3/06, G01T 1/202. Способ детектирования источника потока нейтронов и гамма-излучения / Шаховский В. В., Чумаков А. И., Еремин Н. В. и др. Оpubл. 10.06.2007.
2. Meruva A. R., Raparthi S., Kumar S. J. Modified matrix volatilization setup for characterization of high purity germanium / Talanta. 2016. Vol. 146. P. 259 – 265.
3. Наумов А. В. Мировой рынок германия и его перспективы / Изв. вузов. Цветная металлургия. 2007. № 4. С. 32 – 40.
4. ТУ 48-4-545-90. Приложение 4. Германия двуокись. — М.: Гиредмет, 1990.
5. Миклин Д. Г., Карпов Ю. А., Орлова В. А. Методы аналитического контроля высокочистого вольфрама / Высокочистые вещества. 1993. № 2. С. 13 – 20.
6. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия — М.: Наука, 1973. — 264 с.
7. Курс неорганической химии. Т. 1 / Под ред. А. В. Новоселовой. — М.: ИИЛ, 1963. — 922 с.
8. Medvedev N. S., Shaverina A. V., Tsygankova A. R., et al. Analysis of high-purity germanium dioxide by ETV-ICP-AES with preliminary concentration of trace elements / Talanta. 2016. Vol. 155. P. 358 – 362.
9. Petrova N. I., Tsygankova A. R., Saprykin A. I. Analysis of high-purity germanium dioxide by atomic absorption spectrometry / Inorg. Mater. 2015. Vol. 51. N 1. P. 57 – 61.
10. Чанышева Т. А., Шелпакова И. Р., Сапрыкин А. И. Определение примесей в высокочистом диоксиде германия атомно-эмиссионным спектральным методом / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 1. С. 7 – 10.
11. Karandashev V. K., Bezrukov L. B., Kornoukhov V. N., et al. Analysis of germanium and germanium dioxide samples by mass-spectrometry and atomic emission spectroscopy / J. Anal. Chem. 2009. Vol. 64. N 3. P. 259 – 267.
12. Ueng R. L., Sahayam A. C., Jiang S. J., et al. Microwave-assisted volatilization of chlorides of Ge and Se for the determination of trace impurities in high purity Ge and Se by ICP-MS / J. Anal. At. Spectrom. 2004. Vol. 19. N 5. P. 681 – 684.
13. Niemelä M., Kola H., Perämäki P. Determination of trace impurities in germanium dioxide by ICP-OES, ICP-MS and ETAAS after matrix volatilization: a long-run performance of the method / Anal. Sci. 2014. Vol. 30. P. 735 – 738.
14. Лабузов 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.

REFERENCES

1. RF Pat. N 2300784, G01T 3/06, G01T 1/202. The method for detecting the neutron flux source and gamma radiation / Shakhovskiy V. V., et al. Publ. 2007 [in Russian].
2. Meruva A. R., Raparthi S., Kumar S. J. Modified matrix volatilization setup for characterization of high purity germanium / Talanta. 2016. Vol. 146. P. 259 – 265.
3. Naumov A. V. World market of germanium and its prospects / Rus. J. Non-Ferrous Metals. 2007. Vol. 48. N 4. P. 265 – 272.
4. Technical Regulations. 48-4-545-90. Attachment 4. Germanium dioxide. — Moscow: Giredmet, 1990 [in Russian].

5. **Miklin D. G., Karpov Yu. A., Orlova V. A.** Method of analytical control of high-purity tungsten / *Vysokochist. veshch.* 1993. N 2. P. 13 – 20 [in Russian].
6. **Nazarenko A. V.** Analytical chemistry of germanium. — Moscow: Nauka, 1973. — 264 p. [in Russian].
7. The course of inorganic chemistry. Part 1 / A. V. Novoselova (Ed.). — Moscow: IIL, 1963. — 922 p. [in Russian].
8. **Medvedev N. S., Shaverina A. V., Tsygankova A. R., et al.** Analysis of high-purity germanium dioxide by ETV-ICP-AES with preliminary concentration of trace elements / *Talanta*. 2016. Vol. 155. P. 358 – 362.
9. **Petrova N. I., Tsygankova A. R., Saprykin A. I.** Analysis of high-purity germanium dioxide by atomic absorption spectrometry / *Inorg. Mater.* 2015. Vol. 51. N 1. P. 57 – 61.
10. **Chanysheva T. A., Shelpakova I. R., Saprykin A. I.** Determination of impurities in high-purity germanium dioxide by atomic-emission spectral method / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2009. Vol. 75. N 1. P. 7 – 10 [in Russian].
11. **Karandashev V. K., Bezrukov L. B., Kornoukhov V. N., et al.** Analysis of germanium and germanium dioxide samples by mass-spectrometry and atomic emission spectroscopy / *J. Anal. Chem.* 2009. Vol. 64. N 3. P. 259 – 267.
12. **Ueng R. L., Sahayam A. C., Jiang S. J., et al.** Microwave-assisted volatilization of chlorides of Ge and Se for the determination of trace impurities in high purity Ge and Se by ICP-MS / *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. Vol. 19. N 5. P. 681 – 684.
13. **Niemelä M., Kola H., Perämäki P.** Determination of trace impurities in germanium dioxide by ICP-OES, ICP-MS and ETAAS after matrix volatilization: a long-run performance of the method / *Anal. Sci.* 2014. Vol. 30. P. 735 – 738.
14. **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].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-56-59

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАФНИЯ В ЦИРКОНИЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ

© **Маргарита Адамовна Домбровская, Дмитрий Георгиевич Лисиенко, Ольга Юрьевна Шафар**

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия;
e-mail: margodomb@yandex.ru

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

Предложена и опробована атомно-эмиссионная с дуговым возбуждением методика определения гафния в цирконии. Исследования проведены с использованием спектрометра PGS-2 с регистрацией спектра анализатором МАЭС и обработкой информации программным обеспечением «Атом 3.3» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск). Возбуждение спектров предварительно окисленного металла осуществляли среднечастотным генератором «Везувий» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск). Выбраны аналитическая линия гафния, свободная от спектральных наложений линий циркония, сила тока дугового разряда переменного тока (20 А), время экспозиции (30 с) и форма электрода, в который помещают пробу («узкий кратер»). Изучено влияние буферизирующих добавок (попорошковый графит, фторид висмута) на интенсивность линий аналита. Показано, что большая чувствительность определения характерна для окисленного материала без добавок. Уменьшение случайной погрешности, связанной с влиянием условий возбуждения и подготовки к анализу, достигнуто использованием в качестве аналитического сигнала отношения интенсивностей линий аналита и элемента сравнения — циркония. Даны рекомендации по приготовлению образцов для градуировки. Нижняя граница определяемых содержаний составляет 0,01 % при относительном стандартном отклонении повторяемости 3 %.

Ключевые слова: цирконий; определение гафния; перевод в оксиды; дуговой разряд переменного тока.

DETERMINATION OF HAFNIUM IN ZIRCONIUM MATERIALS

© **Margarita A. Dombrovskya, Dmitry G. Lisienko, Olga Yu. Shafar**

Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Physical-technological Institute, Department of physical and chemical methods of analysis, Yekaterinburg, Russian Federation; e-mail: margodomb@yandex.ru

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

An arc atomic emission technique of hafnium determination in zirconium is developed and tested. The study was carried out on a PGS-2 spectrometer equipped with MAES analyzer and information processing software "Atom 3.3." ("VMK-Optoelektronika", Novosibirsk). Excitation of spectra of pre-oxidized metal was carried out using a medium-frequency generator "Vesuvius" ("VMK-Optoelektronika", Novosibirsk). Analytical line of hafnium was free of spectral overlap with the lines of zirconium. We have set a current of the AC arc discharge (20 A), exposure time (30 sec) and the form of the electrode into which the sample is placed ("narrow crater") are selected. The effect of buffering additives (graphite powder, bismuth fluoride) on the intensity of the analyte lines was studied. It is shown that high sensitivity of the analyte is observed for oxidized material without additives. Reduction of the random error attributed to the influence of conditions of spectrum excitation and sample preparation is achieved using the intensity ratio of the analyte line and zirconium as an analytical signal. Recommendations regarding preparation of the samples for calibration are given. The lower limit of the determined concentration is 0.01% with a relative standard deviation in repeatability 3%.

Keywords: zirconium; hafnium determination; conversion to oxides; AC arc discharge.

Задача определения малых содержаний гафния в цирконии возникла в связи с применением последнего в качестве конструкционного материала в атомной энергетике. Гафний обладает очень высоким ядерным сечением захвата тепловых нейтронов — 115 барн у естественной смеси изотопов, тогда как у его химического аналога, циркония, сечение захвата — 0,18 барн, т.е. почти на три порядка величины меньше [1, с. 7]. Поэтому цирконий, используемый для создания тепло-

выделяющих элементов реакторов, должен быть тщательно очищен от гафния, для чего необ-

ходим эффективный метод контроля его содержания.

В настоящее время основными методами определения гафния в циркониевых материалах в центральной заводской лаборатории АО «Чепецкий механический завод» (ЦЗЛ «ЧМЗ») являются методы рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). При этом в РФА нижняя граница определяемых содержаний составляет $n \cdot 0,1 \%$ и не достигает необходимого в контроле уровня — $n \cdot 0,01 \%$. Применение ИСП-АЭС методики требует сложной пробоподготовки.

Для минимизации затрат времени на проведение анализа циркония с установлением концентрации всех контролируемых элементов целью настоящей работы было создание и опробование атомно-эмиссионной методики определения гафния в диапазоне содержаний от 0,01 до 1 % с дуговым возбуждением спектра.

Обычно установление примесного состава циркония проводят по методике, основанной на фракционной дистилляции элементов из предварительно окисленного материала. Для усиления эффекта фракционирования и подавления спектра циркония в анализируемую пробу вводят специальные буферирующие добавки [2]. Особенностью гафния по сравнению с другими примесями является более высокая температура кипения его оксида [3, с. 361], превышающая даже температуру кипения оксида циркония [3, с. 358]. В силу этого спектр гафния также существенно ослаблен, что не позволяет использовать стандартизованную методику для определения его низких содержаний. Многие исследователи при решении подобной задачи применяли в качестве буферирующих добавок порошковый графит в чистом виде, а также в сочетании с соединениями щелочных или щелочноземельных металлов: NaH_2PO_4 , BaF_2 [1]. При этом авторы отмечают, что положительного эффекта при использовании таких легколетучих по сравнению с диоксидами циркония и гафния соединений, как пирофосфат натрия и фторид бария, достичь не удалось. Поэтому в настоящей работе оценена эффективность применения химически активных буферирующих добавок — порошкового графита и фторида висмута — для повышения чувствительности анализа.

При подготовке материалов к анализу использовали стандартизованный способ перевода металла в оксид — прокаливание на воздухе при 900 °С. Спектры полученного оксида возбуждали в дуговом разряде переменного тока, поддерживаемом генератором «Везувий». Для исследований использовали спектрометр PGS-2, имеющий

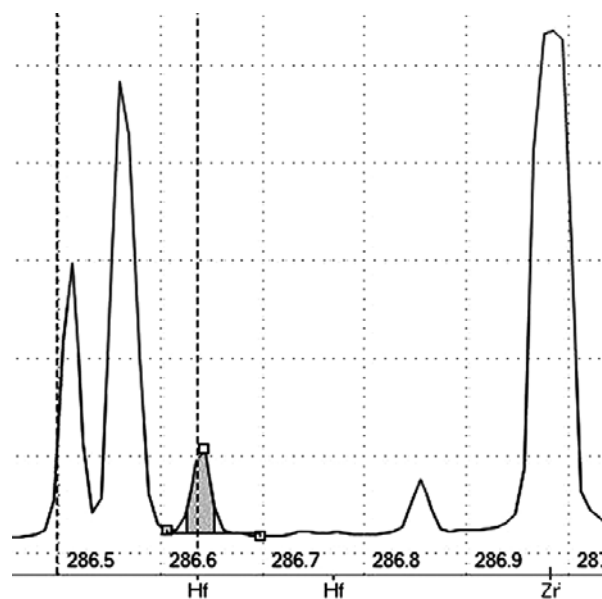


Рис. 1. Участок эмиссионного спектра в области наиболее чувствительной линии Hf I 286,64 нм

в качестве диспергирующего элемента плоскую дифракционную решетку и построенный по автоколлимационной схеме Эберта в режиме двойной дифракции. Измерения проводили с применением многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск), установленного в фокальной плоскости спектрометра и работающего с программным обеспечением «Атом 3.3».

В богатом спектре гафния очень трудно выделить линии, свободные от наложений и имеющие высокую чувствительность. Были рассмотрены пять наиболее чувствительных линий (атомные с длинами волн 286,64; 301,68 и 307,29 нм, ионные с длинами волн 264,14 и 301,69 нм) для оценивания возможности их использования при анализе. Все линии гафния, кроме 286,637 нм, либо налагаются на линии циркония, либо имеют широкий контур малой интенсивности. Поэтому в качестве аналитической выбрали линию Hf I 286,637 нм (рис. 1).

Поскольку оксиды циркония и гафния труднолетучи, для их испарения из канала электрода необходимы высокая температура его нагрева и, следовательно, значительный ток разряда [4]. Температура плазмы дуги от силы тока зависит относительно мало, поэтому основное влияние вариаций силы тока проявляется через изменение темпа разогрева электрода и его конечной температуры, которую определяет температура кипения компонентов пробы. Влияние силы тока дуги оценивали по изменению интенсивности выбранной линии гафния в течение 60 с при силе тока разряда 8 и 20 А (рис. 2). Как следует из приведенных зависимостей, повышение силы

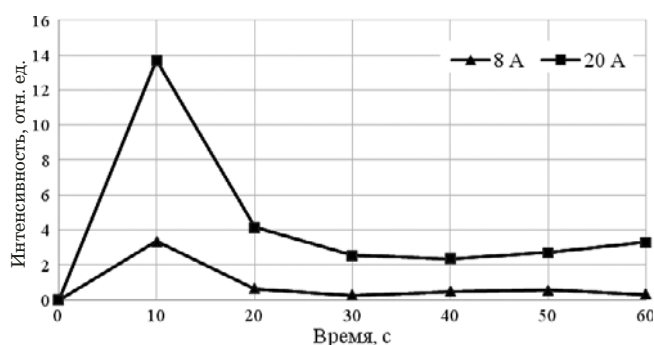


Рис. 2. Кривые выгорания гафния при разной силе тока дуги

тока увеличивает интенсивность линии аналита, поэтому в дальнейших исследованиях использовали разряд при силе тока 20 А. Дополнительно по временной развертке выбрано время экспозиции спектра — 30 с.

Для оптимизации условий анализа варьировали состав пробы, форму электрода («рюмка» и «узкий кратер»), в который помещали пробу, и степень его заполнения (табл. 1).

В результате исследований установлено, что благоприятные условия испарения труднотопящего оксида гафния могут быть достигнуты толь-

Таблица 1. Интенсивность линии Hf I 286,64 нм и ее относительное стандартное отклонение (ОСКО) для анализируемых проб разного состава

Буферирующая добавка	Тип электрода	Масса пробы в электроде, мг	Интенсивность, отн. ед.	ОСКО, %
С	Узкий кратер	9	0,01	23
	Рюмка	9	0,03	24
		14	0,01	37
ВіF ₃	Узкий кратер	17	4,46	5
	Рюмка	17	1,21	10
		25	1,31	20
Без добавки	Узкий кратер	17	3,35	7
	Рюмка	17	1,21	17
		25	1,04	21

Таблица 2. Относительные стандартные отклонения сигналов комплексов ОГ, приготовленных разными способами

Массовая доля гафния, %	ОСКО, %	
	1-й способ	2-й способ
0,01	26	7,4
0,03	11	6,2
0,1	10	5,7
0,3	6,6	4,8
1,0	4,5	4,7

ко при использовании электрода формы «узкий кратер» (диаметр кратера — 2 мм в электроде с проточкой на рабочей части диаметром 3,5 мм), обеспечивающего быстрый и равномерный нагрев пробы до высоких температур. Кратер заполняли порошком погружением в анализируемый оксид. При этом введение буферирующих добавок в состав пробы не приводит к увеличению чувствительности анализа. Более того, добавление порошкового графита сопровождается значительным снижением интенсивности линий аналита, что связано с образованием очень прочного карбида гафния [5].

Для уменьшения случайной погрешности, связанной с влиянием условий возбуждения и подготовки к анализу, в качестве аналитического сигнала следует использовать соотношение интенсивностей линий аналита и элемента сравнения. В качестве последнего использовали матричный элемент — цирконий. С помощью функции поиска аналитических линий, заложенной в программном обеспечении «Атом 3.3», выбрали линию циркония, в наибольшей степени удовлетворяющую требованиям гомологичности. Таким образом, в качестве аналитического сигнала предложено использовать отношение интенсивностей линий Hf I (286,637 нм) и Zr I (282,981 нм). Переход к относительным сигналам уменьшил рассеяние их значений, о чем свидетельствуют относительные стандартные отклонения (ОСКО), составившие 17 % для абсолютной интенсивности и 5 % — для относительной.

Интервал определяемых содержаний гафния по разработанной методике оценили с использованием специально приготовленного комплекта образцов для градуировки (ОГ). Матричным материалом образцов служил оксид циркония. Технология синтеза ОГ состояла в следующем. Образец с максимальной концентрацией гафния получали одним из двух способов: 1) смешиванием оксидов аналита и основного компонента; 2) нанесением раствора аналита на основу с последующей термической обработкой и гомогенизацией материала. Остальные образцы были приготовлены последовательным разбавлением основой. Первый способ как более простой часто реализуют в заводских лабораториях. Вторым, технологически более сложный, обеспечивает более прочное закрепление аттестуемого элемента на частицах основы, лучшую химическую однородность и большую сегрегационную устойчивость материалов образцов при хранении и применении [6]. Эти качества подтверждают оценки ОСКО сигналов, полученные при регистрации спектров комплекта ОГ (табл. 2), и являются основанием для приготовления ОГ вторым способом.

Проведенные исследования позволили обосновать следующие условия выполнения анализа: анализируемая проба — оксид циркония; возбуждение спектра проводят в дуговом разряде переменного тока силой 20 А для времени экспозиции 30 с из электрода формы «узкий кратер» при заполнении кратера погружением электрода в анализируемый оксид циркония. При реализации таких условий получен линейный градуировочный график в концентрационном диапазоне от 0,01 до 1 % (рис. 3).

Таким образом, предложена и опробована атомно-эмиссионная методика определения гафния в цирконии с дуговым возбуждением спектра, не требующая дополнительной подготовки проб к анализу по сравнению со стандартизированной методикой, действующей в Росатоме [2], и позволяющая достичь весьма хорошего для дуговых разрядов значения относительного стандартного отклонения результатов в условиях повторяемости, равного 3 % на нижней границе определяемых содержаний гафния (0,01 %).

ЛИТЕРАТУРА

1. Елинсон С. В., Петров К. И. Аналитическая химия циркония и гафния — М.: Наука, 1965. — 240 с.
2. ОИ 001.656–2008. Цирконий и его сплавы. Спектральная атомно-эмиссионная методика измерения содержания примесей.
3. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов / Под ред. Р. А. Лидина. — М.: Химия, 1997. — 480 с.
4. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. И. Зильберштейна. — СПб.: Химия, 1994. — 327 с.
5. Справочник химика. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений. — Л.: Химия, 1971. С. 55.
6. Зайдель А. Н., Калитиевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. — М. – Л.: Физматгиз, 1960. С. 90 – 94.

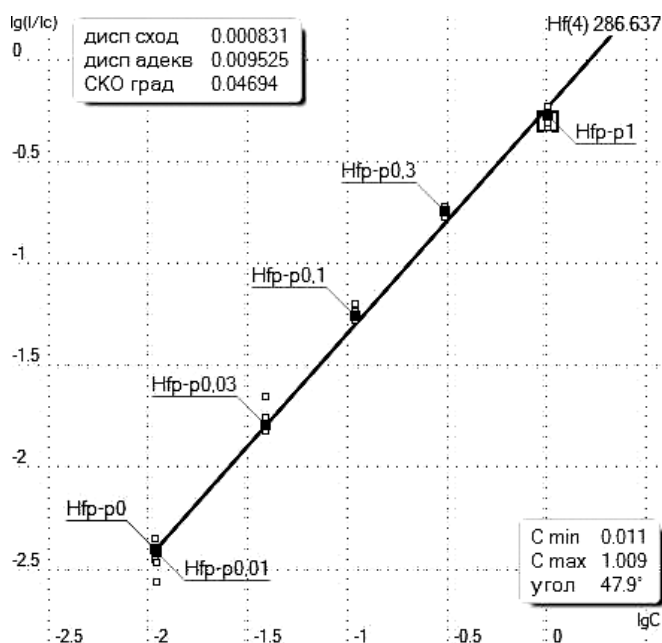


Рис. 3. Градуировочная зависимость для определения гафния по линии Hf I 286,637 нм

REFERENCES

1. Elinson S. V., Petrov K. I. Analytical chemistry of zirconium and hafnium. — Moscow: Nauka, 1965. — 240 p. [in Russian].
2. OI 001.656–2008. Zirconium and its alloys. Spectral atomic emission technique for measuring impurity content [in Russian].
3. Lidin R. A., Molochko V. A., Andreyeva L. L. Chemical properties of inorganic substances: proc. manual for universities. — Moscow: Khimiya, 1997. — 480 p. [in Russian].
4. Spectral analysis of pure substances / Kh. I. Zil'bershteyn (Ed.). — St. Petersburg: Khimiya, 1994. — 327 p. [in Russian].
5. Chemist Handbook. Vol. 2. The basic properties of inorganic and organic compounds. — Leningrad: Khimiya, 1971. P. 55 [in Russian].
6. Zaydel' A. N., Kalitievskiy N. I., Lipis L. V., Chayka M. P. Emission spectral analysis of atomic materials. — Moscow – Leningrad: Fizmatgiz, 1960. P. 90 – 94 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-60-66

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ СИБИРИ МЕТОДОМ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С МНОГОКАНАЛЬНЫМ АНАЛИЗАТОРОМ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ

© Владимир Ильич Отмахов¹, Евгения Сергеевна Рабцевич¹,
Елена Васильевна Петрова¹, Инесса Владимировна Шилова^{1,2},
Екатерина Сергеевна Шелег¹, Денис Евгеньевич Бабенков¹

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия;
e-mail: otmahov2004@mail.ru

² Научно-исследовательский институт фармакологии и регенеративной медицины им. Е. Д. Гольдберга ТНИМЦ РАН,
г. Томск, Россия; e-mail: inessashilova@mail.ru

*Статья поступила 25 сентября 2018 г. Поступила после доработки 2 октября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Исследован макро- и микроэлементный состав золы растительного сырья: выявлены преобладающие матричные элементы, установлены их химическая форма и содержание. Показано, что прямое определение примесей в минеральных остатках методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ДАЭС с МАЭС) осложнено влиянием макрокомпонента и его химической формы. Доказана возможность устранения этого влияния путем введения корректирующей добавки. Предложена методика определения макро- и микроэлементов в золе растений и проведена ее метрологическая аттестация.

Ключевые слова: методика спектрального анализа; зола растений; макроэлементы; микроэлементы; показатели качества измерений.

ELEMENTAL ANALYSIS OF SIBERIAN MEDICINAL PLANTS USING ARC ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH A MULTICHANNEL ANALYZER OF EMISSION SPECTRA

© Vladimir I. Otmakhov¹, Evgeniya S. Rabtsevich¹, Elena V. Petrova¹,
Inessa V. Shilova^{1,2}, Ekaterina S. Sheleg¹, Denis E. Babenkov¹

¹ National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia; e-mail: otmahov2004@mail.ru

² Goldberg Research Institute of Pharmacology and Regenerative Medicine, Tomsk National Research Medical Center of Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia; e-mail: inessashilova@mail.ru

Received September 25, 2018. Revised October 2, 2018. Accepted November 25, 2018.

Study of macro- and microelement composition of the ash of plant raw materials revealed the prevailing matrix elements, their chemical form and content. It is shown that direct determination of the impurities in mineral residues by the method of arc atomic emission spectroscopy with a multichannel analyzer of emission spectra (MAES) is complicated by the impact of the macro component and its chemical form on the intensity of the spectral lines of the impurities. Introduction of a corrective additive is proved to eliminate this effect. A technique for measuring the mass fraction of macro elements and trace elements in plant ash is proposed and metrological certification of the procedure is carried out.

Keywords: technique of spectral analysis; plant ash; macroelements; trace elements; quality measurement indicators.

Макро- и микроэлементы играют важную роль в биогенезе биологически активных веществ. Элементный состав следует рассматривать как важную составляющую часть лекарственных средств, полученных из растительного сырья [1 – 3]. Кроме того, растения являются индикато-

рами экологического состояния района их произрастания. Поэтому задача определения микроэлементов, тяжелых и токсичных элементов в растительных образцах является актуальной.

Макро- и микроэлементы в концентратах растений определяли методом дуговой атомно-

Таблица 1. Содержание элементов основы (мкг/г) в зольном остатке растения *Agrimonia pilosa* (место сбора — Томская область) ($n = 10$; $P = 0,95$)

Элемент	Метод анализа				
	ДАЭС	ИСП-МС	ААС	ПАЭС	СФ
K	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^5$	—	—	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^6$	—
Ca	$(4,2 \pm 0,5) \cdot 10^4$	$(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^4$	—	—	—
Mg	$(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^4$	—	—	—
P	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^4$	—	—	—	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^4$
Si	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^4$	—	—	—	—
Na	—	—	—	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$	—
Zn	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^3$	—	—

эмиссионной спектроскопии (ДАЭС) с использованием спектрального комплекса производства предприятия «ВМК-Оптоэлектроника», который включает спектрометр «Гранд» с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) и спектроаналитический генератор «Везувий-3» со штативом УШТ-4 [4 – 7]. Для исследования состава зольных остатков растений, устранения матричных влияний на стадии пробоподготовки и проведения сличительных испытаний при оценке правильности использовали методы атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) (атомно-абсорбционный спектрометр Solar S производства Thermoelectron, США), ИК-спектроскопии (Фурье-спектрометр Nicolet 6700 производства ThermoFisher Scientific, США), рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Rigaku MiniFlex 600 (CuK — излучение) производства Rigaku, Япония), термического анализа (дериватограф STA 409 PC Luxx производства Netzsch, Германия), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) (квадрупольный ИСП-масс-спектрометр низкого разрешения Agilent 7500 производства Agilent Technologies, США).

Определение элементов основы и их форм в золе растений. На начальной стадии создания методики спектрального анализа растений проведено определение макрокомпонентов [8]. Для этого навески предварительно высушенных растительных образцов массой 1,0000 – 5,0000 г озоляли в муфельной печи при температуре 450 – 500 °С в течение 1,5 – 2 ч, пока остатки проб не приобретали серовато-белый цвет. Полученные зольные остатки взвешивали, растирали в агатовой ступке до однородного порошкообразного состояния и разбавляли графитовым порошком в 100 раз. Градуировочную зависимость для определения основных компонентов строили с использованием комплекта государственных стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей СОГ-37 (ГСО 8487–2003) [9].

Спектры анализируемых проб и стандартных образцов регистрировали с помощью спектрометра «Гранд» с МАЭС. Щелочные элементы (K, Na) определяли в растворе зольного остатка растений методом атомно-эмиссионной спектроскопии с атомизацией в пламени (ПАЭС) с использованием спектрометра Solaar. В этом же растворе определяли содержание ряда элементов методами ИСП-МС (Ca, Mg, Zn) и ААС (Zn). Фосфор определяли в тех же растворах методом абсорбционной спектрофотометрии (СФ) в виде фосформолибденовой гетерополиокислоты, восстановленной аскорбиновой кислотой в присутствии тартрата калия-антимонита (спектрофотометр ПЭ-5400 УФ). Результаты на примере растения *Agrimonia pilosa* представлены в табл. 1.

Как следует из данных таблицы, зола растений состоит преимущественно из следующих элементов (в порядке убывания содержания в пробах): $K > Ca > Mg > P > Si > Na > Zn$, причем содержание калия и кальция значительно (на порядок величины и более) выше, чем других элементов.

Правильность определения основных компонентов в золе растений с предлагаемым способом пробоподготовки была проверена при анализе стандартного образца листа березы ЛБ-1 [10] как близкого аналога лекарственных растений (табл. 2). Видно, что расхождение аттестованного значения с найденным результатом незначимо на фоне случайного разброса, что подтверждает правильность выбранной пробоподготовки при определении основных (матричных) элементов.

Определение микроэлементов методом ДАЭС в зольном остатке растений возможно при его небольшом (не более чем 5 – 10-кратном) разбавлении графитовым порошком. При большем разбавлении содержание некоторых микроэлементов оказывается ниже предела обнаружения. Учитывая результаты определения основных (матричных) элементов в золе растений (см. табл. 1), можно ожидать мешающее влияние с их

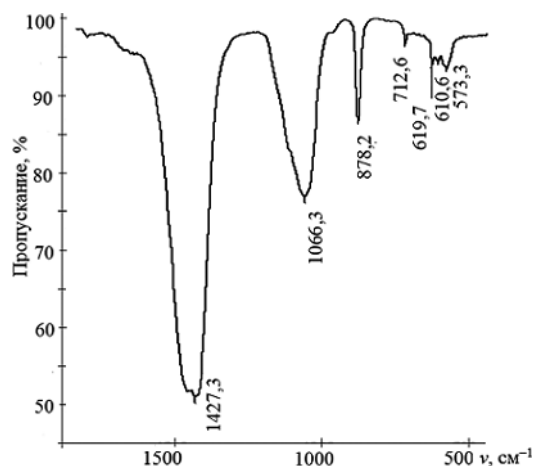


Рис. 1. ИК-спектры пропускания золы *Agrimonia pilosa* в диапазоне 2000 – 450 см⁻¹

стороны на результаты определения примесей, особенно со стороны калия и кальция — элементов с низкими потенциалами ионизации. Для учета или устранения влияний макрокомпонентов необходимо установить молекулярный и фазовый состав зольного остатка растений.

Результаты установления анионного состава зольного остатка растений на примере растения *Agrimonia pilosa* методом ИК-спектроскопии представлены на рис. 1.

Основная полоса пропускания (1450 – 1410 см⁻¹) принадлежит карбонат-анионам CO₃²⁻, им также соответствуют полосы пропускания 878 и 712 см⁻¹. Полоса пропускания 1100 – 1000 см⁻¹ принадлежит фосфат-ионам PO₄³⁻ [11]. Таким образом, можно предположить, что зольный оста-

Таблица 2. Результаты определения (мкг/г) основных элементов в стандартном образце ЛБ-1 методом ДАЭС ($n = 10$, $P = 0,95$, $t_{\text{табл}} = 2,28$)

Элементы	Аттестованное значение	Найдено	$t_{\text{эксп}}$
K	7100	7650 ± 550	2,27
Ca	16000	14700 ± 1200	2,47
Mg	4400	4650 ± 400	1,43
P	1540	1870 ± 360	2,09
Si	4000	3600 ± 500	1,82
Na	180	163 ± 24	1,62
Zn	94	110 ± 20	1,82

ток растений состоит из карбонатов калия и кальция с примесями фосфатов. В такой же форме, предположительно, находятся все остальные элементы.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) подтверждает присутствие карбонатов в составе золы растений, определенное методом ИК-спектроскопии (рис. 2).

Эндотермический эффект, наблюдаемый при температуре 813,5 °С, может быть обусловлен началом разложения CaCO₃: CaCO₃ → CaO + CO₂, поскольку температура разложения карбоната кальция составляет 850 °С, а эндотермический эффект при $T = 938,6$ °С — процессом K₂CO₃ → K₂O + CO₂, поскольку $T_{\text{разл}}(\text{K}_2\text{CO}_3) > 891$ °С.

Фазовый состав зольного остатка на примере растения *Bergenia crassifolia*, определенный методом рентгенофазового анализа (рис. 3), указы-

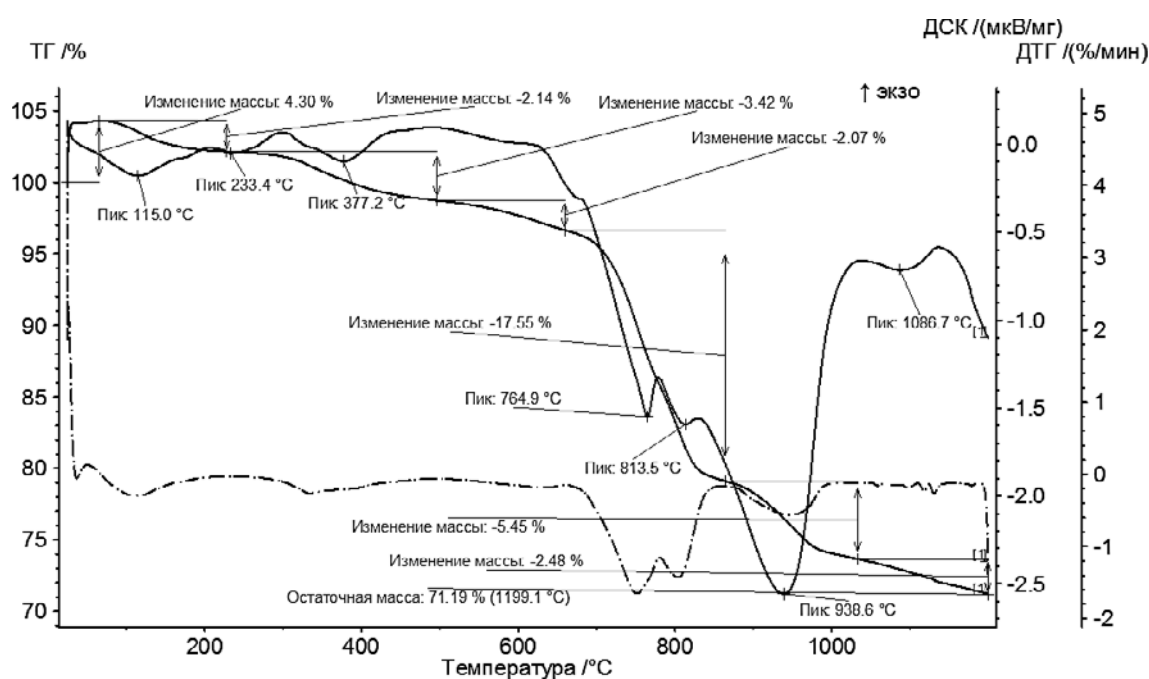


Рис. 2. Дериватограмма золы *Agrimonia pilosa*

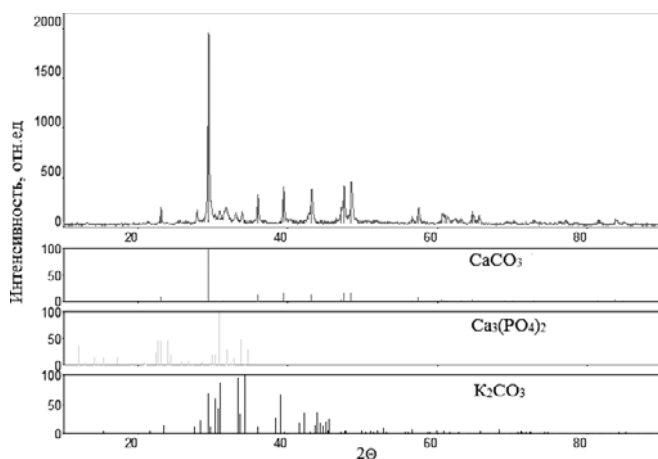


Рис. 3. Дифрактограмма золы *Bergenia crassifolia*

ваит на присутствие в пробе карбонатов калия и кальция с примесями фосфатов.

Таким образом, на основании физико-химических исследований можно сделать вывод о том, что зольные остатки растений в основном состоят из карбонатов калия и кальция.

Влияние макрокомпонентов на результаты анализа. Исследование влияния матрицы проводили путем анализа модельных смесей, содержащих одинаковое количество примесей (их вводили путем добавки к графитовому порошку определенного количества стандартного образца СОГ-37-2). В образец 2 добавляли K_2CO_3 , а в образец 3 — $CaCO_3$ в количествах, соответствующих содержанию указанных веществ в реальной золе *Agrimonia pilosa*, разбавленной графитовым порошком в 10 раз. Образец 1 являлся контрольным и не содержал макрокомпонентов. На рис. 4 в виде кривых «испарения – возбуждения» представлена кинетика поступления атомов в зону разряда из этих проб.

Как видно из рис. 4, кривые «испарения – возбуждения», полученные путем развертки спектра во времени, имеют сложный характер. В большинстве случаев процесс поступления атомов в зону разряда носит ступенчатый характер, в особенности для проб, в которых матрица отсутствует. Такой вид кривых обусловлен тем, что в первые секунды горения дуги происходит взрывоподобный выброс анализируемого вещества (обусловленный электрическим пробоем разрядного промежутка), затем горение дуги стабилизируется, и появляется второй кинетический максимум, обусловленный равномерным поступлением атомов в зону разряда. С введением матрицы кинетические максимумы уменьшаются и сглаживаются, что может быть обусловлено протеканием высокотемпературных термохимических реакций матрицы с графитом, входящим в состав пробы. Что касается калия, то благодаря

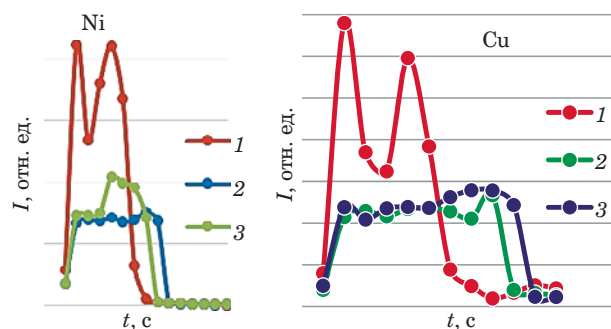


Рис. 4. Зависимость процессов «испарения – возбуждения» от состава пробы: 1 — СОГ-37-2; 2 — СОГ-37-2 + K_2CO_3 ; 3 — СОГ-37-2 + $CaCO_3$

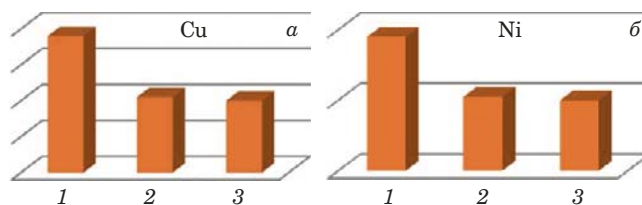


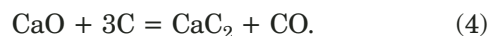
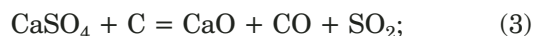
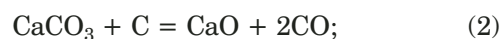
Рис. 5. Диаграммы зависимости накопления аналитического сигнала от состава пробы: 1 — СОГ-37-2; 2 — СОГ-37-2 + K_2CO_3 ; 3 — СОГ-37-2 + $CaCO_3$

низкому потенциалу ионизации (4,1 эВ) он понижает температуру плазмы дуги в результате эмиссии электронов в зону разряда



Снижение температуры приводит к уменьшению количества атомов, участвующих в формировании аналитических сигналов.

Кальций способен участвовать в протекании высокотемпературных термохимических реакций с графитом, входящим в состав пробы, с образованием тугоплавких соединений. Предположительно механизм образования высокотемпературных форм, удерживающих элементы примесей в кратере электродов и занижающих их аналитические сигналы, можно описать с помощью следующих реакций:



Из этого следует, что в присутствии компонентов основы (K_2CO_3 и $CaCO_3$) аналитический сигнал контролируемых примесей уменьшается. Это можно видеть на зависимостях накопления аналитического сигнала меди и никеля от состава пробы (рис. 5).

Поскольку содержание калия в надземной части растений (за исключением семян и плодов)

Таблица 3. Содержание микроэлементов в стандартном образце ЛБ-1 с учетом введения корректирующей добавки K_2CO_3 ($n = 10$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 2,28$)

Элемент	Аттестованное содержание, мкг/г	Найдено, мкг/г			
		Без добавки K_2CO_3	$t_{\text{эксп}}$	С добавкой K_2CO_3	$t_{\text{эксп}}$
Al	830	640 ± 150	2,88	910 ± 130	1,4
B	50	28 ± 4	12,6	57 ± 8	2,00
Ba	230	200 ± 25	2,74	250 ± 30	1,52
Be	0,050	$0,027 \pm 0,005$	10,5	$0,044 \pm 0,006$	2,28
Cd	0,16	$0,24 \pm 0,03$	6,09	$0,15 \pm 0,02$	1,14
Co	0,79	$0,65 \pm 0,09$	3,55	$0,72 \pm 0,09$	1,77
Cr	4,3	$3,6 \pm 0,3$	5,32	$4,5 \pm 0,5$	0,91
Cu	7,3	$9,9 \pm 1,3$	4,57	$7,8 \pm 0,8$	1,44
Fe	730	630 ± 150	1,52	790 ± 130	1,05
Mo	0,16	$0,12 \pm 0,02$	4,57	$0,16 \pm 0,02$	0,14
Mn	930	700 ± 110	4,78	990 ± 110	1,25
Ni	5,8	$4,7 \pm 0,4$	6,27	$6,3 \pm 0,5$	2,28
Pb	3,7	$3,2 \pm 0,4$	2,85	$3,3 \pm 0,4$	2,28
Ti	59	46 ± 4	7,42	66 ± 8	1,99
V	2,1	$1,6 \pm 0,4$	2,85	$2,5 \pm 0,4$	2,28
W	0,30	$0,25 \pm 0,07$	1,63	$0,34 \pm 0,05$	1,83
Zr	5,5	$4,1 \pm 0,5$	6,40	$5,1 \pm 0,4$	2,28

Таблица 4. Результаты метрологической аттестации методики анализа золы лекарственных растений методом ДАЭС ($P = 0,95$)

Элемент	Диапазон, мкг/г	Δ_c , мкг/г	σ_{Rm} , мкг/г	Δ , мкг/г	δ , %
Al	500 – 1000	56	24	73	8,0
Ba	100 – 500	14	15	32	13
Ca	1000 – 20000	н.з.**	1018	1995	13
Fe	500 – 1000	8,9	9,0	20	2,5
Mg	2500 – 7500	372	204	546	12
Mn	600 – 1200	н.з.	26	51	5,0
P	1500 – 2000	149	94	237	13
Si	100 – 5000	232	153	379	13
B	30 – 70	н.з.	3,5	7,0	12
Cd	0,1 – 0,5	0,02	0,010	0,020	13
Co	0,5 – 1	0,09	0,020	0,090	14
Cr	1 – 5	0,50	0,20	0,60	13
Cu	5 – 10	1,1	0,14	1,1	15
Mo	0,1 – 0,5	0,020	0,010	0,030	13
Ni	3 – 7	0,80	0,30	1,0	15
Pb	1 – 5	0,20	0,10	0,30	12
Ti	30 – 70	4,7	4,5	10	15
V	1 – 5	0,27	0,10	0,33	13
W	0,1 – 0,5	0,020	0,01	0,040	10
Zn	80 – 130	н.з.	3,4	6,7	5,0
Zr	3 – 7	0,25	0,18	0,40	8,0
K (ПФ)*	5000 – 20000	н.з.	471	923	13
Na (ПФ)	150 – 250	н.з.	10	20	11
Li (ПФ)	0,5 – 1,5	н.з.	0,030	0,05	4,0

* Щелочные элементы определяли методом АЭС с атомизацией в пламени.

** н.з. — незначимость систематической составляющей погрешности.

преобладает, а в сумме его содержание в зольных остатках, десятикратно разбавленных графитовым порошком, не превышает 5 % масс., доказана возможность устранения матричного влияния путем введения корректирующей добавки (спиртовой раствор K_2CO_3 , 5 % масс. по катиону) непосредственно в кратер электродов со стандартными образцами СОГ-37. Предлагаемый способ устранения матричного влияния при определении микропримесей проверен при анализе стандартного образца листа березы ЛБ-1 (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что предлагаемый способ корректировки (введение в стандартные образцы спиртового раствора K_2CO_3 , 5 % масс. по катиону) при определении микропримесей, входящих в состав растений, может быть использован для устранения матричных влияний.

Метрологическая аттестация атомно-эмиссионной методики анализа золы растений. В соответствии с нормативным документом (РМГ-61-2010) [12] проведена предварительная

метрологическая аттестация предложенной методики (табл. 4).

Результаты анализа ряда лекарственных растений по разработанной методике представлены в табл. 5.

Таким образом, методами ДАЭС, ААС, ИСП-МС, ПФ, СФ определен элементный состав зольного остатка лекарственного растения *Agri-
monia pilosa*. Показано, что преобладающими элементами золы растений являются К и Са, причем содержание калия значительно превосходит содержание кальция и других элементов основы. Методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализа показано, что зольный остаток растений состоит главным образом из карбонатов калия и кальция с примесями фосфатов. Исследовано влияние карбонатов калия и кальция на процессы «испарения – возбуждения» контролируемых примесей и на их аналитический сигнал. Доказана возможность устранения матричного влияния путем введения корректирующей добавки (спиртовой рас-

Таблица 5. Элементный состав некоторых лекарственных растений, установленный методом ДАЭС по разработанной методике ($n = 5$; $P = 0,95$)

Элемент	Мелисса	Лист эвкалипта	Шалфей	Ромашка	Лабазник
Массовая доля в сухом образце, %					
К	$3,2 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,2$
Ca	$1,20 \pm 0,16$	$0,98 \pm 0,14$	$1,5 \pm 0,2$	$0,58 \pm 0,07$	$0,50 \pm 0,06$
Mg	$0,42 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,03$	$0,43 \pm 0,05$	$0,16 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,03$
Si	$0,19 \pm 0,04$	$0,16 \pm 0,03$	$1,0 \pm 0,2$	$0,12 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,03$
P	$0,20 \pm 0,04$	$0,74 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,04$	$0,22 \pm 0,05$	$0,16 \pm 0,03$
Содержание, мкг/г сухого образца					
Na	420 ± 50	430 ± 45	160 ± 20	5400 ± 540	130 ± 15
Fe	510 ± 60	340 ± 40	1500 ± 120	360 ± 40	64 ± 7
Al	410 ± 35	230 ± 18	1140 ± 90	320 ± 25	50 ± 4
Mn	67 ± 5	70 ± 6	90 ± 7	53 ± 4	42 ± 3
Ti	30 ± 5	11 ± 2	170 ± 25	37 ± 6	$4,0 \pm 0,7$
Ba	24 ± 3	40 ± 6	40 ± 5	$1,2 \pm 0,2$	17 ± 2
Zn	30 ± 2	15 ± 1	103 ± 8	28 ± 3	24 ± 2
B	16 ± 2	22 ± 3	62 ± 7	23 ± 3	18 ± 2
Cu	$5,9 \pm 0,9$	$3,1 \pm 0,5$	21 ± 3	$6,8 \pm 0,9$	$4,1 \pm 0,6$
Mo	$1,1 \pm 0,1$	$0,13 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,05$	$0,060 \pm 0,007$
Ni	$1,6 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,7$	$5,5 \pm 0,9$	$1,4 \pm 0,3$	$0,55 \pm 0,11$
Cr	$1,5 \pm 0,3$	$0,56 \pm 0,09$	$5,6 \pm 1,2$	$0,91 \pm 0,17$	$0,003 \pm 0,001$
Zr	$1,2 \pm 0,1$	$0,44 \pm 0,04$	17 ± 2	$1,4 \pm 0,2$	$0,042 \pm 0,003$
Pb	$0,60 \pm 0,03$	$0,17 \pm 0,02$	$1,6 \pm 0,1$	$0,38 \pm 0,02$	$0,076 \pm 0,009$
V	$0,40 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,03$	$0,92 \pm 0,12$	$0,52 \pm 0,07$	$0,060 \pm 0,007$
W	$0,11 \pm 0,01$	$0,033 \pm 0,005$	$0,055 \pm 0,008$	$0,022 \pm 0,002$	$0,022 \pm 0,003$
Cd	$0,17 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,02$	$0,079 \pm 0,010$
Co	$0,060 \pm 0,008$	$0,090 \pm 0,012$	$0,31 \pm 0,04$	$0,060 \pm 0,008$	$0,040 \pm 0,005$
Be	$0,031 \pm 0,005$	$0,033 \pm 0,006$	$0,030 \pm 0,004$	$0,019 \pm 0,003$	$0,015 \pm 0,003$

твор K_2CO_3 , 5 % масс. по катиону) непосредственно в кратер электродов со стандартными образцами СОГ-37. На основании проведенных исследований предложена методика определения макро- и микроэлементов в зольном остатке лекарственных растений методом ДАЭС с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС), позволяющая учесть матричное влияние. После метрологической аттестации методика применена для анализа ряда лекарственных растений Сибири.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Anke M.** Mengen- und Spurenelemente, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena (1998).
2. **Ноздрихина Л. Р., Гринкевич Н. И.** Нарушение микроэлементного обмена и пути его коррекции. — М.: Наука, 1980. — 168 с.
3. **Шилова И. В.** Фармакологические аспекты изучения химических элементов в растениях / Матер. межд. молод. школы-семинара, посвящ. 150-лет. со дня рожд. В. И. Вернадского «Геохимия живого вещества». — Томск, 2013. С. 111 – 115.
4. **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.
5. **Пупышев А. А., Суриков В. Т.** Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Образование ионов. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006. — 114 с.
6. **Отмахов В. И.** Методологические особенности создания методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 3. С. 245 – 249.
7. **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. 2. С. 82 – 85.
8. **Отмахов В. И., Петрова Е. В., Шилова И. В. и др.** Дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ лекарственных растений / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 145 – 148.
9. ГСО 8487–2003. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей. Комплект СОГ-37. — Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2003.
10. ГСО 8923 – 2007 (ЛБ-1). Стандартный образец состава листа березы. — Иркутск: Институт геохимии им. А. П. Вернадского СО РАН. 2007.
11. **Накамото К.** ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1991. — 54 с.
12. РМГ 61–2010. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2012. — 58 с.

REFERENCES

1. **Anke M.** Mengen- und Spurenelemente, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena (1998).
2. **Nozdryukhina L. R., Grinkevich N. I.** Disturbance of microelement exchange and ways of its correction. — Moscow: Nauka, 1980. — 168 p. [in Russian].
3. **Shilova I. V.** Pharmacological aspects of the study of chemical elements in plants / Materials of the international youth school-seminar devoted to the 150th anniversary of V. I. Vernadsky "Geochemistry of living matter". — Tomsk, 2013. P. 111 – 115 [in Russian].
4. **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].
5. **Pupyshev A. A., Surikov V. T.** Mass spectrometry with inductively coupled plasma. Ions formation. — Yekaterinburg: UrO RAN, 2006. — 114 p. [in Russian].
6. **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].
7. **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].
8. **Otmakhov V. I., Petrova E. V., Shilova I. V., et al.** Arc atomic emission analysis of medicinal herbs / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 145 – 148 [in Russian].
9. GSO 8487–2003. Certified reference materials of trace impurities in graphite collector composition. Set SOG-37. — Yekaterinburg: USTU-UIP, 2003 [in Russian].
10. GSO 8923 – 2007 (LB-1). Certified reference material of birch leaf composition. — Irkutsk: Institut geokhimii im. A. P. Vernadskogo SO RAN. 2007.
11. **Nakamoto K.** IR spectra and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. — Moscow: Mir, 1991. — 54 p. [Russian translation].
12. 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].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-67-72

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В СЛЮНЕ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАЭС*

© Сергей Сергеевич Савинов, Антон Александрович Анисимов, Николай Александрович Зверьков, Александр Владимирович Разживин, Анатолий Иванович Дробышев

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия; e-mail: s.s.savinov@spbu.ru

Статья поступила 5 сентября 2018 г. Поступила после доработки 20 сентября 2018 г. Принята к публикации 25 ноября 2018 г.

В работе изучены особенности определения микроэлементов в образцах слюны методом атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектра сухого остатка пробы с торца угольного электрода в дуговом разряде переменного тока. Анализ образцов проводили непосредственно после пробоотбора без дополнительных манипуляций (в том числе, минерализации). Спектры сухих остатков проб регистрировали с помощью спектрального прибора МФС-8, модернизированного фотодиодной линейкой МАЭС. Установлено, что полученные распределения содержаний Р и Са в пробах слюны подчиняются нормальному закону. Концентрации Mg, Si, Fe, Ti, Mn, Al, Cu, Zn, Cr соответствуют логнормальному распределению, в этом случае в качестве среднего значения следует использовать среднее геометрическое. Во всех образцах не удалось обнаружить Cd, Ag и Pb. Полученные данные о содержании элементов в 60 образцах слюны различных доноров находятся в удовлетворительном согласии с литературными. Исключение составляют Mg, Са и Р, для которых получены завышенные результаты, что может быть вызвано различием пробоподготовки, в частности, на этапе предварительного центрифугирования, и хранением образцов при отрицательных температурах.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия; дуговой разряд; сухой остаток; биожидкости; слюна; микроэлементы; средние значения; пробоподготовка.

DETERMINATION OF ELEMENTS IN HUMAN SALIVA USING ARC ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH MAÉS

© Sergey S. Savinov, Anton A. Anisimov, Nikolai A. Zverkov, Alexandr V. Razzhivin, Anatoly I. Drobyshev

St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia; e-mail: s.s.savinov@spbu.ru

Received September 5, 2018. Revised September 20, 2018. Accepted November 25, 2018.

Features of determination of trace elements in saliva samples by atomic emission spectrometry with excitation of the spectrum of the sample dry residue from the end of the carbon electrode in AC arc discharge are studied. The samples were analyzed directly after sampling, additional manipulations (including digestion) were not performed. The spectra of dried residues of the samples were recorded on a spectral device MFS-8, modernized with a MAÉS photodiode array. It was found that experimental distributions of P and Ca contents in saliva samples obey the normal law. Concentrations of Mg, Si, Fe, Ti, Mn, Al, Cu, Zn, and Cr correspond to the log-normal distribution and the geometric mean value should be used in this case as an average value of the concentration. Statistical processing of the results for Cd, Ag, and Pb was not performed, since these elements could not be detected in all the samples. The obtained data on the content of elements in 60 saliva samples of various donors are in satisfactory agreement with the literature data. The overestimated results obtained for Mg, Ca, and P can be attributed to the difference in the sample preparation stage, including preliminary centrifugation and storage of samples at negative temperatures.

Keywords: atomic emission spectrometry; arc discharge; dried residue; biofluids; saliva; trace elements; average concentrations; sample preparation.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00022 мол_a.

Эссенциальными называются элементы, присутствие которых необходимо для нормального функционирования организма человека [1]. Тем не менее все элементы могут вызывать токсический эффект, если их содержания превышают допустимые значения. Для описания патологических процессов, вызванных дисбалансом микроэлементов в организме человека, предложен обобщенный термин «микроэлементозы» [2]. Микроэлементы в организме определяют посредством анализа биологических образцов, в качестве которых традиционно используют кровь (и ее компоненты) и мочу [3, 4]. Однако интерес исследователей вызывают и другие биожидкости, в частности слюна, которая обладает рядом преимуществ в качестве объекта анализа: неинвазивность, простота и безопасность отбора проб, низкая стоимость хранения и транспортировки, возможность отбора больших объемов пробы, частого и/или продолжительного пробоотбора [5, 6]. В ряде исследований выявлены корреляции между содержаниями элементов в слюне и прочих биопробах: Cd и Ni в волосах, Cr в моче [7], Hg в волосах [8], Mn и Cu в сыворотке крови [6].

Поскольку анализ слюны в последние годы получает все более широкое распространение, правильность результатов и корректность их интерпретации являются одними из актуальных вопросов. Известно, что циркадный ритм, пол, возраст, рацион питания, физиологический статус влияют на состав слюны [9, 10]. Кроме того, концентрации некоторых веществ в анализируемой пробе зависят от условий отбора и дальнейшей пробоподготовки [11 – 13]. Тем не менее объем информации о влиянии данных факторов на результаты определения микроэлементного состава слюны ограничен [14]. Цель данной работы — выявление особенностей анализа образцов слюны для определения в них микроэлементов с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с возбуждением спектра сухого остатка пробы с торца угольного электрода в дуговом разряде переменного тока.

Экспериментальная часть. Образцы слюны отбирали с 12 до 14 ч, чтобы свести к минимуму возможное влияние циркадного ритма. Волонтеры перед отбором проб не принимали пищу в течение не менее полутора часов и воздерживались от курения в течение получаса. Слюну, образовавшуюся в течение первой минуты после ополаскивания ротовой полости деионизированной водой, не использовали для анализа. Затем посредством сплевывания набирали около 2 мл слюны. Все образцы были зашифрованы и анонимизированы. Анализ выполняли сразу же после пробоотбора.

Элементы определяли в соответствии с разработанной нами ранее методикой атомно-эмиссионного анализа малых объемов жидких проб с возбуждением спектра сухого остатка пробы с торца угольного электрода в дуге переменного тока [15 – 17]. Использовали установку МФС-8 (ЛОМО, Санкт-Петербург, Россия) с шириной входной щели спектрографа 50 мкм для увеличения интенсивности регистрируемых аналитических линий [18, 19] с многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС («ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск, Россия) в качестве детектора, регистрирующего цифровое изображение спектра в интервале длин волн 197 – 343 нм [20, 21]. Электропитание дугового разряда обеспечивал генератор ИВС-28 (АОМЗ, Азов, Россия) при силе тока 20 А в течение 20 с. В качестве аналитического сигнала использовали интегральную по всему контуру спектральной линии и суммарную по времени полной экспозиции интенсивность с учетом фонового излучения и холостого опыта [22]. Для построения градуировочных графиков использовали стандартные водные растворы солей элементов (MerckKGaA, Дармштадт, Германия). В отобранных образцах определяли 14 элементов (P, Ca, Mg, Si, Fe, Ti, Mn, Al, Cu, Zn, Cr, Pb, Cd, Ag), выполняя по 9 параллельных определений для каждого образца.

Проверка правильности, проведенная путем сравнительного анализа одного образца напрямую по описанной схеме и методом АЭС с индуктивно-связанной плазмой после кислотной минерализации, а также анализа одного образца с различным наносимым на торец электрода объемом пробы (аналогично [23 – 25]), подтвердила отсутствие влияния макросостава биопроб на результаты анализа. Предлагаемая методика также показала свою состоятельность в анализе образцов ногтей и волос человека после их кислотной минерализации [26, 27].

Результаты и их обсуждение. Перед расчетом средних значений содержаний элементов в выборке образцов необходимо определить закон их распределения, поскольку использование в качестве среднего значения среднего арифметического возможно только для нормального распределения. Для целей статистической обработки данных (с уровнем доверительной вероятности $P = 0,95$) использовали программное обеспечение Statistica (StatSoft): сравнение рассчитанных значений χ^2 -критерия с критическим, равным 11,1, позволяет сделать заключение о корректности предполагаемого распределения для выборки проб ($n = 60$) [28]. Из-за недостаточной чувствительности метода ряд элементов, в частности Cd, Ag и Pb, не удалось обнаружить во всех образцах.

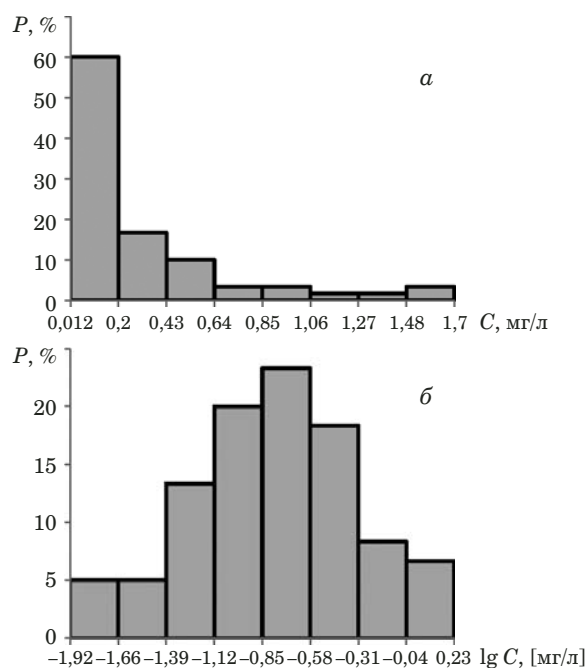


Рис. 1. Распределение концентрации (а) и логарифма концентрации (б) Fe в слюне для всей выборки проб ($n = 60$)

По этой причине статистическую обработку результатов для них не проводили.

На первом этапе оценивали соответствие полученных распределений содержаний элементов в пробах нормальному закону: было обнаружено, что соответствие выполняется только для P и Ca, распределения остальных 9 элементов не подчиняются нормальному закону (на рис. 1 в качестве примера приведено распределение для Fe), поскольку значения χ^2 -критерия для них существенно выше критического. По этой причине далее проводили проверку соответствия экспериментально полученных распределений логнормальному распределению, т.е. нормальному распределению логарифмов концентраций элементов, поскольку по форме они схожи (см. рис. 1). В этом случае, как видно на рис. 1, функция соответствует логнормальному распределению, значения χ^2 -критерия меньше критического. Естественно, что поскольку содержание элементов в слюне подчиняется логнормальному распределению, в качестве среднего значения следует использовать среднее геометрическое, а не обычно применяемое среднее арифметическое. Следует отметить, что несоответствие нормальному закону было также установлено для ряда элементов в различных биопробах, в том числе слюне [7, 29]. В ряде исследований выявлено, что распределения концентраций Pb в волосах и крови, Cd и Pb в слюне также подчиняются логнормальному закону [30, 31]. Кроме того, было обнаружено, что для некоторых элементов,

Средние значения концентраций элементов в слюне (мг/л) и их интервалы

Определяемый элемент	Литературный источник	
	Данная работа	Другие исследования (ссылка)
Ag	<0,0005 – 0,077	<0,002 – 0,771 [37]
Al	0,006	0,41 [32]
	0,0002 – 0,99	—
Ca	240	47 [32]; 8 [34]; 42 [36]
	52 – 400	6 – 12 [34]; 38 – 72 [36]
Cd	—	0,0003 [32]; 0,00043 [6]; 0,00014 [7]
	<0,0002 – 0,003	0,00002 – 0,002 [7]
Cr	0,049	0,026 [32]; 0,053 [33]; 0,003 [7]; 0,008 [37]
	0,008 – 0,12	0,0001 – 0,099 [7]; <0,004 – 0,033 [37]
Cu	0,010	0,05 [32]; 0,068 [33]; 0,005 [35]; 0,02 [6]; 0,097 [37]
	0,0002 – 0,72	0,000 – 0,012 [35]; 0,016 – 4,66 [37]
Fe	0,18	0,44 [32]
	0,012 – 1,7	0,054 – 7,77 [37]
Mg	22	6,76 [32]; 6 [34]
	7,2 – 140	4 – 9 [34]
Mn	0,049	0,042 [32]; 0,025 [35]; 0,003 [6]; 0,007 [7]
	0,009 – 0,67	0,009 – 0,042 [35]; 0,0001 – 0,07 [7]
P	223	137,7 [32]; 153 [34]; 84 [36]
	29 – 470	110 – 199 [34]; 37 – 142 [36]
Pb	—	0,014 [32]; 0,086 [33]; 0,026 [6]; 0,003 [7]
	<0,004 – 0,2	0,0004 – 0,12 [7]
Si	2,1	5,36 [32]
	0,5 – 18,3	—
Ti	0,086	0,758 [32]
	0,013 – 1,13	—
Zn	0,29	1,3 [32]; 0,165 [33]; 0,26 [6]; 1,36 [37]
	0,014 – 1,2	0,15 – 8,31 [37]

«—» — данные о концентрации элемента в работе отсутствуют.

в частности Ti, Cu, Zn, значения χ^2 -критерия (6,0; 9,6; 6,3 соответственно) близки к критическому, равному 11,1, что может свидетельствовать о влиянии внешних (субпопуляционных) факторов на распределение элементов.

После установления закона распределения были рассчитаны средние значения концентраций элементов для выборки проб (см. таблицу). Для элементов, которые не были достоверно об-

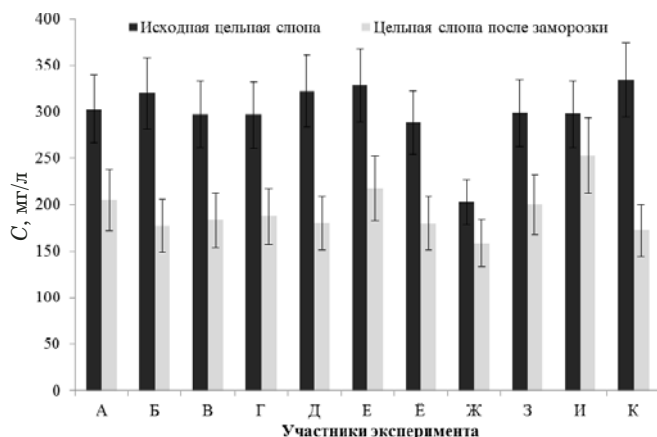


Рис. 2. Содержание Са в целой свежесобранной слюне различных доноров-участников эксперимента и слюне после хранения в морозильной камере

наружены в большинстве образцов, представлена только верхняя граница диапазона концентраций (аналогично работе [24]). При сравнении результатов, полученных в данной работе и других исследованиях (см. таблицу), видно, что они различаются между собой по всем цитируемым публикациям, что, возможно, связано с проживанием доноров образцов в разных географических регионах, «микроэлементная» экология которых различна [23, 24]. Тем не менее с учетом диапазонов содержаний элементов полученные нами данные находятся в удовлетворительном согласии с литературными. Исключение составляют Mg, Ca и P, для которых в приведенном исследовании получены завышенные результаты. Однако данный факт может быть обусловлен различием в этапе пробоподготовки [14]. В частности, в данной работе анализу подвергались свежесобранные пробы. Во многих же исследованиях отобранные образцы сначала хранили при пониженных температурах, после чего анализировали (зачастую с предварительным центрифугированием).

Для выявления влияния данного фактора был проведен дополнительный эксперимент, в котором часть образцов, отобранных у различных доноров, анализировали сразу же, а остальные хранили в морозильной камере в течение нескольких дней. При размораживании было замечено, что в пробах появился рыхлый белый осадок, вероятно состоящий из органических компонентов слюны: в этом случае анализу подвергалась надосадочная жидкость. Сравнение полученных результатов однозначно показало, что хранение образцов слюны при отрицательных температурах приводит к уменьшению концентраций элементов в жидкой части пробы. Из рис. 2 видно, как соотносятся концентрации Са в целой свежесобранной слюне и слюне

после хранения в морозильной камере для разных доноров. По этой причине при невозможности анализа образцов сразу после их отбора и соответственно необходимости хранения при пониженных температурах следует проводить предварительную гомогенизацию проб.

Авторы выражают благодарность ресурсному центру Научного парка СПбГУ «Ресурсный образовательный центр по направлению химия» и ООО «ВМК-Оптоэлектроника», чье оборудование было использовано при выполнении исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Parsons P. J., Barbosa F., Jr. Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine / Spectrochim. Acta. Part B. 2007. Vol. 62. N 9. P 992 – 1003.
2. Авцын А. П., Жаворонков А. А., Рип М. А., Строчкова Л. С. Микроэлементозы человека. Этиология, классификация, органопатология. — М.: Медицина, 1991. — 496 с.
3. Скальный А. В., Быков А. Т., Серебрянский Е. П., Скальная М. Г. Медико-экологическая оценка риска гипермикроэлементозов у населения мегаполиса. — Оренбург: РИК ГОУ ОГУ, 2003. — 134 с.
4. Скальный А. В. Микроэлементозы человека: гигиеническая диагностика и коррекция / Микроэлементы в медицине. 2000. № 1. С. 2 – 8.
5. Lee J. M., Garon E., Wong D. T. Analyzing saliva to diagnose and monitor health status / Dental Abstracts. 2011. Vol. 56. N 1. P 53 – 54.
6. Wang D., Du X., Zheng W. Alteration of saliva and serum concentrations of manganese, copper, zinc, cadmium and lead among career welders / Toxicol. Lett. 2008. Vol. 176. N 1. P 40 – 47.
7. Gil F., Hernandez A. F., Marquez C., et al. Biomonitorization of cadmium, chromium, manganese, nickel and lead in whole blood, urine, axillary hair and saliva in an occupationally exposed population / Sci. Total Environ. 2011. Vol. 409. N 6. P 1172 – 1180.
8. Fakour H., Esmaili-Sari A., Zayeri F. Scalp hair and saliva as biomarkers in determination of mercury levels in Iranian women: Amalgam as a determinant of exposure / J. Hazard. Mater. 2010. Vol. 177. N 1 – 3. P 109 – 113.
9. Kocadereli I., Atac A., Kale S., Ozer D. Salivary nickel and chromium in patients with fixed orthodontic appliances / Angle Orthodontist. 2000. Vol. 70. N 6. P 431 – 434.
10. Esteban M., Castano A. Non-invasive matrices in human biomonitoring: A review / Environ. International. 2009. Vol. 35. N 2. P 438 – 449.
11. Durdiakova J., Fabryova H., Koborova I., et al. The effects of saliva collection, handling and storage on salivary testosterone measurement / Steroids. 2013. Vol. 78. N 14. P 1325 – 1331.
12. Brorsson C., Dahlqvist P., Nilsson L., Naredi S. Saliva stimulation with glycerine and citric acid does not affect salivary cortisol levels / Clinical Endocrinol. 2014. Vol. 81. N 2. P 244 – 248.
13. Dynesen A. W., Bardow A., Astrup A., et al. Meal-induced compositional changes in blood and saliva in persons with bulimia nervosa / Amer. J. Clinical Nutrition. 2008. Vol. 87. N 1. P 12 – 22.
14. Савинов С. С., Анисимов А. А., Дробышев А. И. Проблемы и оптимизация отбора образцов, их хранения и пробоподготовки при определении микроэлементного состава слюны человека / Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 10. С. 1063 – 1068.
15. Патент РФ № 2638586. Способ спектрального определения микроэлементного состава вязких органических жидкостей /

- Савинов С. С., Дробышев А. И., Зверьков Н. А. Оpubl. 14.12.2017, Бюл. № 35.
16. **Дробышев А. И., Савинов С. С.** Дуговой атомно-эмиссионный цифровой спектрографический анализ жидких биопроб с использованием МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 142 – 145.
 17. **Савинов С. С., Дробышев А. И.** Возможности атомно-эмиссионной цифровой спектрографии с дуговым возбуждением спектра в анализе жидких объектов / Вест. Санкт-Петербургского ун-та. Серия 4: физика, химия. 2013. № 3. С. 98 – 102.
 18. **Дробышев А. И., Савинов С. С.** Экспериментальное исследование светосилы цифрового спектрографа на базе МФС-МАЭС / Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 120. № 2. С. 349 – 352.
 19. **Дробышев А. И., Савинов С. С.** Экспериментальное исследование аппаратной функции и разрешающей способности оптического цифрового спектрографа на базе полихроматора МФС / Оптический журнал. 2014. Т. 81. № 1. С. 44 – 53.
 20. **Лабусов В. А., Попов В. И., Путымаков А. Н. и др.** Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 115.
 21. **Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р.** Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
 22. **Дробышев А. И., Савинов С. С.** О некоторых особенностях регистрации спектра и фотометрирования спектральных линий с помощью цифрового спектрографа на базе МФС-МАЭС / Приборы и техника эксперимента. 2013. № 6. С. 56 – 59.
 23. **Дробышев А. И., Рядчикова Н. А., Савинов С. С.** Атомно-эмиссионный анализ волос человека на содержание микроэлементов / Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 7. С. 745 – 750.
 24. **Савинов С. С., Будалева Р. М., Дробышев А. И.** Атомно-эмиссионный анализ ногтей человека на содержание микроэлементов / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 2. С. 106 – 112.
 25. **Разживин А. В., Савинов С. С.** Атомное спектральное определение макро- и микроэлементов в соках / Аллея науки. 2017. Т. 1. № 10. С. 140 – 147.
 26. **Savinov S., Budalyaeva R., Drobyshev A.** Arc atomic emission spectral analysis of human nails / J. Trace Elements Med. Biol. 2017. Vol. 41S. P. 44.
 27. **Дробышев А. И., Рядчикова Н. А., Савинов С. С.** Атомно-эмиссионное спектральное определение микроэлементов в волосах человека с использованием МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 63 – 67.
 28. **Родинков О. В., Бокач Н. А., Булатов А. В.** Основы физико-химических измерений и химического анализа. — СПб.: ВВМ, 2010. — 132 с.
 29. **Lalor G., Rattray R., Vutchkov M., et al.** Blood lead levels in Jamaican school children / Sci. Total Environ. 2001. Vol. 269. N 1 – 3. P. 171 – 181.
 30. **Gonzalez M., Banderas J. A., Baez A., Belmont R.** Salivary lead and cadmium in a young population residing in Mexico city / Toxicol. Lett. 1997. Vol. 93. N 1. P. 55 – 64.
 31. **Wilhelm M., Pesch A., Rostek U., et al.** Concentrations of lead in blood, hair and saliva of German children living in three different areas of traffic density / Sci. Total Environ. 2002. Vol. 297. N 1 – 3. P. 109 – 118.
 32. **Нотова С. В., Орджоникидзе Г. З., Нигматуллина Ю. Ф.** Содержание химических элементов в слюне и волосах детей, проживающих в районном центре Саракташ Оренбургской области / Вест. ОГУ. 2003. № 6. С. 146 – 147.
 33. **Барановская И. А.** Роль микроэлементов в развитии воспалительных заболеваний пародонта на фоне хронического гастродуоденита у детей школьного возраста / Казанский мед. журн. 2009. Т. 90. № 1. С. 87 – 89.
 34. **Aizenbud D., Peri-Front Y., Nagler R. M.** Salivary analysis and antioxidants in cleft lip and palate children / Archives Oral Biol. 2008. Vol. 53. N 6. P. 517 – 522.
 35. **Watanabe K., Tanaka T., Shigemi T., et al.** Mn and Cu concentrations in mixed saliva of elementary school children in relation to sex, age, and dental caries / J. Trace Elements Med. Biol. 2009. Vol. 23. N 2. P. 93 – 99.
 36. **Avsar A., Darka O., Bodrumlu E. H., Bek Y.** Evaluation of the relationship between passive smoking and salivary electrolytes, protein, secretory IgA, sialic acid and amylase in young children / Archives Oral Biol. 2009. Vol. 54. N 5. P. 457 – 463.
 37. **Garhammer P., Hiller K. A., Reitingen T., Schmalz G.** Metal content of saliva of patients with and without metal restorations / Clinical Oral Investigations. 2004. Vol. 8. N 4. P. 238 – 242.

REFERENCES

1. **Parsons P. J., Barbosa F., Jr.** Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine / Spectrochim. Acta. Part B. 2007. Vol. 62. N 9. P. 992 – 1003.
2. **Avtsyn A. P., Zhavoronkov A. A., Rish M. A., Storchkova L. S.** Microelementosis of human: etiology, classification, organ pathology. — Moscow: Meditsina, 1991. — 496 p. [in Russian].
3. **Skal'nyi A. V., Bykov A. T., Serebryanskii E. P., Skal'naya M. G.** Medical and environmental risk assessment of hypermicroelementoses among megalopolis population. — Orenburg: RIK GOU OGU, 2003. — 134 p. [in Russian].
4. **Skal'nyi A. V.** Microelementoses of human: hygienic diagnosis and correction / Mikroelem. Med. 2000. N 1. P. 2 – 8 [in Russian].
5. **Lee J. M., Garon E., Wong D. T.** Analyzing saliva to diagnose and monitor health status / Dental Abstracts. 2011. Vol. 56. N 1. P. 53 – 54.
6. **Wang D., Du X., Zheng W.** Alteration of saliva and serum concentrations of manganese, copper, zinc, cadmium and lead among career welders / Toxicol. Lett. 2008. Vol. 176. N 1. P. 40 – 47.
7. **Gil F., Hernandez A. F., Marquez C., et al.** Biomonitorization of cadmium, chromium, manganese, nickel and lead in whole blood, urine, axillary hair and saliva in an occupationally exposed population / Sci. Total Environ. 2011. Vol. 409. N 6. P. 1172 – 1180.
8. **Fakour H., Esmaili-Sari A., Zayeri F.** Scalp hair and saliva as biomarkers in determination of mercury levels in Iranian women: Amalgam as a determinant of exposure / J. Hazard. Mater. 2010. Vol. 177. N 1 – 3. P. 109 – 113.
9. **Kocadereli I., Atac A., Kale S., Ozer D.** Salivary nickel and chromium in patients with fixed orthodontic appliances / Angle Orthodontist. 2000. Vol. 70. N 6. P. 431 – 434.
10. **Esteban M., Castano A.** Non-invasive matrices in human biomonitoring: A review / Environ. International. 2009. Vol. 35. N 2. P. 438 – 449.
11. **Durdliakova J., Fabryova H., Koborova I., et al.** The effects of saliva collection, handling and storage on salivary testosterone measurement / Steroids. 2013. Vol. 78. N 14. P. 1325 – 1331.
12. **Brorsson C., Dahlqvist P., Nilsson L., Naredi S.** Saliva stimulation with glycerine and citric acid does not affect salivary cortisol levels / Clinical Endocrinol. 2014. Vol. 81. N 2. P. 244 – 248.
13. **Dynesen A. W., Bardow A., Astrup A., et al.** Meal-induced compositional changes in blood and saliva in persons with bulimia nervosa / Amer. J. Clinical Nutrition. 2008. Vol. 87. N 1. P. 12 – 22.
14. **Savinov S. S., Anisimov A. A., Drobyshev A. I.** Problems and optimization of sampling, storage, and sample preparation in the determination of the trace element composition of human saliva / J. Anal. Chem. 2016. Vol. 71. N 10. P. 1016 – 1021.
15. RF Pat. N 2638586. Method of spectral determining microelement composition of viscous organic liquids / Savinov S. S., Drobyshev A. I., Zver'kov N. A. Publ. 14.12.2017, Byull. N 35 [in Russian].
16. **Drobyshev A. I., Savinov S. S.** D Arc atomic emission digital spectrography of liquid biosamples using MAES / Zavod. Lab.

- Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P 142 – 145 [in Russian].
17. **Savinov S. S., Drobyshhev A. I.** Resources of atomic emission digital spectrography with arc excitation of spectrum in the analysis of liquid samples / Vestn. Sankt-Peterburg. Univ. Ser. 4. Fiz. Khim. 2013. N 3. P 98 – 102 [in Russian].
 18. **Drobyshhev A. I., Savinov S. S.** An experimental study of the luminosity of an MFC-MAES-based digital spectrograph / Optics and Spectroscopy. 2016. Vol. 120. N 2. P 335 – 338.
 19. **Drobyshhev A. I., Savinov S. S.** Experimental study of the spread function and resolving power of an optical digital spectrograph based on an MFS polychromator / J. Opt. Technol. 2014. Vol. 81. N 1. P 33 – 38.
 20. **Labusov V. A., Popov V. I., Put'makov A. N., et al.** MAES analyzers and their usage for registration and processing atomic-emission spectra / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P 110 – 115 [in Russian].
 21. **Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R.** Multi-channel analyzers of atomic emission spectra: Current state and analytical potentials / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 7. P 632 – 641.
 22. **Drobyshhev A. I., Savinov S. S.** On certain features of spectrum recording and photometric measurements of spectral lines using a MFS-MAES-based digital spectrograph / Instr. Exp. Tech. 2013. Vol. 56. N 6. P 693 – 696.
 23. **Drobyshhev A. I., Ryadchikova N. A., Savinov S. S.** Atomic emission analysis of human hair for the presence of trace elements / J. Anal. Chem. 2016. Vol. 71. N 7. P 717 – 722.
 24. **Savinov S. S., Budalyaeva R. M., Drobyshhev A. I.** Atomic emission analysis of human nails for the content of trace elements / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 2. P 133 – 139.
 25. **Razzhivin A. V., Savinov S. S.** Atomic spectral determination of trace and major elements in juices / Alleya Nauki. 2017. Vol. 1. N 10. P 140 – 147 [in Russian].
 26. **Savinov S., Budalyaeva R., Drobyshhev A.** Arc atomic emission spectral analysis of human nails / J. Trace Elements Med. Biol. 2017. Vol. 41S. P 44.
 27. **Drobyshhev A. I., Ryadchikova N. A., Savinov S. S.** Atomic emission spectral determination of microelements in human hair using MAES / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P 63 – 67 [in Russian].
 28. **Rodinkov O. V., Bokach N. A., Bulatov A. V.** Fundamentals of metrology of physical and chemical measurements and chemical analysis. — St. Petersburg: VVM, 2010. — 132 p. [in Russian].
 29. **Lalor G., Ratray R., Vutchkov M., et al.** Blood lead levels in Jamaican school children / Sci. Total Environ. 2001. Vol. 269. N 1 – 3. P 171 – 181.
 30. **Gonzalez M., Banderas J. A., Baez A., Belmont R.** Salivary lead and cadmium in a young population residing in Mexico city / Toxicol. Lett. 1997. Vol. 93. N 1. P 55 – 64.
 31. **Wilhelm M., Pesch A., Rostek U., et al.** Concentrations of lead in blood, hair and saliva of German children living in three different areas of traffic density / Sci. Total Environ. 2002. Vol. 297. N 1 – 3. P 109 – 118.
 32. **Notova S. V., Ordzhonikidze G. Z., Nigmatullina Yu. F.** The content of chemical elements in the saliva and hair of children living in the district center Saraktash Orenburg region / Vest. OGU. 2003. N 6. P 146 – 147 [in Russian].
 33. **Baranovskaya I. A.** The role of micro-elements in the inflammatory diseases of parodontium in chronic gastroduodenitis in children of school age / Kazan. Med. Zh. 2009. Vol. 90. N 1. P 87 – 89 [in Russian].
 34. **Aizenbud D., Peri-Front Y., Nagler R. M.** Salivary analysis and antioxidants in cleft lip and palate children / Archives Oral Biol. 2008. Vol. 53. N 6. P 517 – 522.
 35. **Watanabe K., Tanaka T., Shigemi T., et al.** Mn and Cu concentrations in mixed saliva of elementary school children in relation to sex, age, and dental caries / J. Trace Elements Med. Biol. 2009. Vol. 23. N 2. P 93 – 99.
 36. **Avsar A., Darka O., Bodrumlu E. H., Bek Y.** Evaluation of the relationship between passive smoking and salivary electrolytes, protein, secretory IgA, sialic acid and amylase in young children / Archives Oral Biol. 2009. Vol. 54. N 5. P 457 – 463.
 37. **Garhammer P., Hiller K. A., Reitingger T., Schmalz G.** Metal content of saliva of patients with and without metal restorations / Clinical Oral Investigations. 2004. Vol. 8. N 4. P 238 – 242.

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-73-76

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОЛЬНОМ ОСТАТКЕ ВОЛОС ЧЕЛОВЕКА

© Владимир Ильич Отмахов¹, Юрий Сергеевич Саркисов²,
Алла Николаевна Павлова², Анастасия Валерьевна Обухова¹

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия;
e-mail: otmahov2004@mail.ru

² Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск, Россия, e-mail: sarkisov@tsuab.ru

*Статья поступила 25 сентября 2018 г. Поступила после доработки 7 октября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

В феврале 2019 г. исполняется 150 лет со дня открытия Периодического закона Д. И. Менделеева. Периодические зависимости находят все большее применение в самых различных областях фундаментальных и прикладных наук. В работе впервые рассмотрены закономерности периодических зависимостей логарифма концентрации химических элементов в зольном остатке волос человека от порядкового номера. Такие зависимости для различных регионов России носят сугубо индивидуальный характер. В полной мере это касается и жителей Сибирского региона, а также прилегающих районов. Показано, что распределение химических элементов для мужчин и женщин не одинаково и имеет свои особенности, равно как и распределение среди населения различных территорий проживания. Установлено, что в существенной мере это зависит от генетических и физиологических характеристик организма, экологических условий и изменчивости среды обитания, а также перенесенных болезней и других факторов. Это означает, что для населения различных урбанизированных территорий характерно строго индивидуальное распределение биогенных элементов. Выдвинута гипотеза, что экстремумы на исследуемых кривых могут служить своеобразным кодом данной местности, отражающим их взаимосвязь с различными факторами генетической и экологической природы.

Ключевые слова: биоэлементы; концентрация; зольный остаток; среда обитания; периодические зависимости; эссенциальные элементы; метод дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии; метод атомно-эмиссионной спектроскопии с атомизацией в пламени.

PERIODIC DEPENDENCES IN THE DISTRIBUTION OF CHEMICAL ELEMENTS IN THE HUMAN HAIR ASH RESIDUE

© Vladimir I. Otmakhov¹, Yury S. Sarkisov²,
Alla N. Pavlova², Anastasiia V. Obukhova¹

¹ National Research Tomsk State University, Tomsk; Russia, e-mail: otmahov2004@mail.ru

² Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering, Tomsk, Russia; e-mail: sarkisov@tsuab.ru

Received September 25, 2018. Revised October 7, 2018. Accepted November 25, 2018.

150 years ago D. I. Mendeleev revealed the Periodic law to the world and since that time periodic dependencies have been increasingly used in various fields of basic and applied sciences. For the first time we consider the regularities of periodic dependences of the concentration of chemical elements in the ash residue of human hair on the number of the element. Such dependencies for various regions of Russia reveal strictly individual character. It is shown that distributions of the chemical elements for men and women also differ, as well as the distributions determined for the same groups in inhabitants of different regions of residence and depend to a significant extent on the genetic and physiological characteristics of human organism, variability of environmental conditions, earlier diseases and other impacts. This means that population of different urban regions (e.g., Siberian region) is characterized by a strictly individual distribution of biogenic elements. A hypothesis has been put forward that extrema observed on the studied dependences can be a kind of code for a given locality, reflecting correlation with various factors of genetic and ecological nature.

Keywords: bioelements; concentration; bottom ash; habitat; periodic dependencies; essential elements; arc atomic emission spectrometry; flame atomic emission spectrometry.

В настоящее время существует множество способов определения химических элементов и их распределения в живых организмах [1]. В НИ ТГУ разработан способ определения элементного состава биологических объектов методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии путем исследования зольного остатка волос человека [2, 3] с использованием спектрометра «Гранд» [4].

Волосы — во многом наиболее доступный материал для определения биогенных элементов, который имеет ряд преимуществ перед обычно используемыми для этой цели объектами анализа, такими как кровь, моча, слюна, зубной дентин и костная ткань. Оказалось, что состав и распределение химических элементов зольного остатка волос неодинаковы для мужчин и женщин, людей одного пола, но разного возраста и с различным уровнем сопротивляемости организма к отрицательным воздействиям (табл. 1).

Анализ приведенных в табл. 1 данных показывает, что в общем содержание химических элементов в волосах как у мужчин, так и у женщин с возрастом снижается. Однако для ряда элементов характерны исключения, которые связаны с индивидуальными особенностями организма.

Так, влияние условий среды обитания и экологических особенностей местности на содержа-

ние макро- и микроэлементов в волосах жителей города Томска и Усть-Каменогорска показано в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что распределение элементов неодинаково и существенно зависит от условий проживания. Например, содержание такого важного биогенного макроэлемента, как кальций, для жителей Томска и Усть-Каменогорска существенно различается. Это характерно и для других элементов.

Нами впервые предложен новый подход к анализу закономерностей распределения химических элементов в зольном остатке волос человека. Такие зависимости были построены для жителей городов Томска, Парабели, Кызыла и Усть-Каменогорска (см. рисунок).

Как видно из рисунка, во всех случаях периодические зависимости носят в целом однотипный характер. Однако для каждого региона они имеют свои особенности. Например, для жителей города Томска экстремумы логарифма концентрации приходятся на такие элементы, как магний, кальций, железо, цинк, серебро, барий, бор, алюминий, ванадий, хром, кадмий, мышьяк, молибден и др. Для жителей Парабели отличительной особенностью являются экстремумы, соответствующие молибдену, олову и свинцу, тогда как

Таблица 1. Распределение химических элементов зольного остатка волос для мужчин и женщин разного возраста (мкг/г)

Элемент	Мужчины			Женщины		
	20 – 30 лет	50 – 60 лет	80 – 90 лет	20 – 30 лет	50 – 60 лет	80 – 90 лет
Ca	663 (289 – 1474)	393 (312 – 3081)	300 (249 – 306)	4468 (3093 – 5251)	3110 (572 – 4747)	996 (694 – 1606)
Mg	54 (32 – 76)	50 (30 – 337)	36 (33 – 38)	252 (131 – 326)	302 (153 – 639)	61 (59 – 252)
P	128 (89 – 311)	100 (84 – 221)	182 (117 – 248)	122 (100 – 176)	123 (118 – 125)	81 (39 – 97)
Si	44 (33 – 324)	167 (52 – 393)	185 (72 – 297)	240 (122 – 397)	123 (10 – 187)	459 (43 – 465)
Zn	173 (97 – 336)	129 (109 – 214)	172 (118 – 225)	268 (156 – 476)	767 (130 – 1337)	80 (43 – 141)
Al	8 (5 – 12)	4,5 (4,1 – 2,1)	3,1 (4,6 – 12)	15 (4,3 – 21)	6 (4,6 – 12)	6,2 (6 – 7,1)
Fe	13,4 (10 – 19)	11 (6,1 – 20)	7,3 (4,9 – 9,7)	10,6 (5,3 – 24)	17,7 (11 – 156)	14 (4,2 – 28)
Cu	6,2 (2,8 – 12)	4,7 (3,9 – 7,8)	4,3 (2,4 – 6,2)	7,7 (5,9 – 17)	7,7 (5,1 – 14)	3 (2,6 – 3,2)
Mn	1,03 (0,6 – 1,5)	0,64 (0,47 – 3)	0,45 (0,39 – 0,50)	4,6 (2,5 – 7,7)	4,3 (0,9 – 24)	3,3 (1,4 – 5)
As	0,21 (0,17 – 0,44)	0,6 (0,01 – 1,8)	0,11 (0,05 – 0,17)	0,1 (0,04 – 0,67)	—*	—
Pb	0,52 (0,3 – 1,1)	0,37 (0,22 – 0,96)	0,68 (0,05 – 1,3)	0,5 (0,30 – 0,72)	0,12 (0,05 – 0,16)	0,19 (0,05 – 0,86)
Ti	2,24 (1,5 – 5,2)	2,3 (1,5 – 3,2)	1,4 (0,9 – 1,9)	1,9 (1 – 6,1)	2,8 (0,14 – 3)	0,58 (0,43 – 3,5)
B	0,06 (0,025 – 0,1)	0,14 (0,02 – 0,26)	0,006 (0,002 – 0,01)	0,03 (0,004 – 0,01)	0,06 (0,01 – 0,29)	0,01 (0,008 – 0,02)
Bi	0,05 (0,002 – 0,09)	0,1 (0,03 – 0,86)	0,019 (0,01 – 0,027)	0,1 (0,01 – 0,2)	—	0,15 (0,05 – 0,58)
Cd	0,05 (0,01 – 0,1)	—	0,006 (0,002 – 0,009)	0,5 (0,1 – 1)	—	—
Co	0,05 (0,01 – 0,1)	0,01 (0,006 – 0,08)	0,013 (0,008 – 0,017)	0,05 (0,01 – 0,1)	—	—
Cr	0,17 (0,1 – 0,6)	0,11 (0,08 – 0,35)	0,085 (0,04 – 0,13)	0,19 (0,1 – 0,32)	0,059 (0,029 – 0,21)	0,01 (0,09 – 0,2)
Sn	0,19 (0,1 – 0,4)	0,11 (0,07 – 0,13)	0,031 (0,018 – 0,044)	0,77 (0,5 – 12)	0,46 (0,14 – 2,2)	0,12 (0,04 – 0,26)
Mo	0,01 (0,003 – 0,035)	0,05 (0,01 – 0,20)	0,82 (0,07 – 1,8)	0,3 (0,12 – 0,49)	0,14 (0,12 – 0,17)	—
Ni	0,11 (0,05 – 0,13)	0,05 (0,01 – 0,18)	0,067 (0,034 – 0,1)	0,19 (0,12 – 0,31)	0,56 (0,28 – 0,76)	0,32 (0,02 – 3,2)
Zr	0,08 (0,015 – 0,2)	0,05 (0,02 – 0,18)	0,015 (0,0004 – 0,03)	0,61 (0,1 – 9,4)	0,32 (0,13 – 1)	0,06 (0,02 – 0,08)
Ag	0,25 (0,1 – 0,7)	0,1 (0,08 – 0,22)	0,03 (0,01 – 0,05)	0,13 (0,06 – 20)	0,23 (0,02 – 0,73)0	0,05 (0,02 – 0,11)

* «—» — элемент не обнаружен.

концентрации бария и серебра незначительны. Для жителей Кызыла отличительной особенностью является наличие в волосах лития, циркония и олова, а для жителей Усть-Каменогорска характерно относительно высокое содержание переходных элементов. Такое распределение элементов, скорее всего, можно объяснить экологическими особенностями среды обитания, типом и качеством питания, качеством воды и воздуха и различной степенью приспособленности организма к данным условиям проживания.

Хорошо известно [5], что дефицит или, напротив, избыток того или иного химического элемента существенно сказывается на здоровье человека. Например, дефицит цинка, железа и йода в Томской области приводит к различным заболеваниям. Содержание таких токсичных элементов, как бериллий и ртуть, может вообще привести к летальному исходу.

Не вдаваясь глубоко в проблему влияния химических элементов на здоровье человека (достаточно указать на ряд монографий, посвященных этому вопросу [6 – 8]), можно сделать вывод, что периодические зависимости позволяют об-

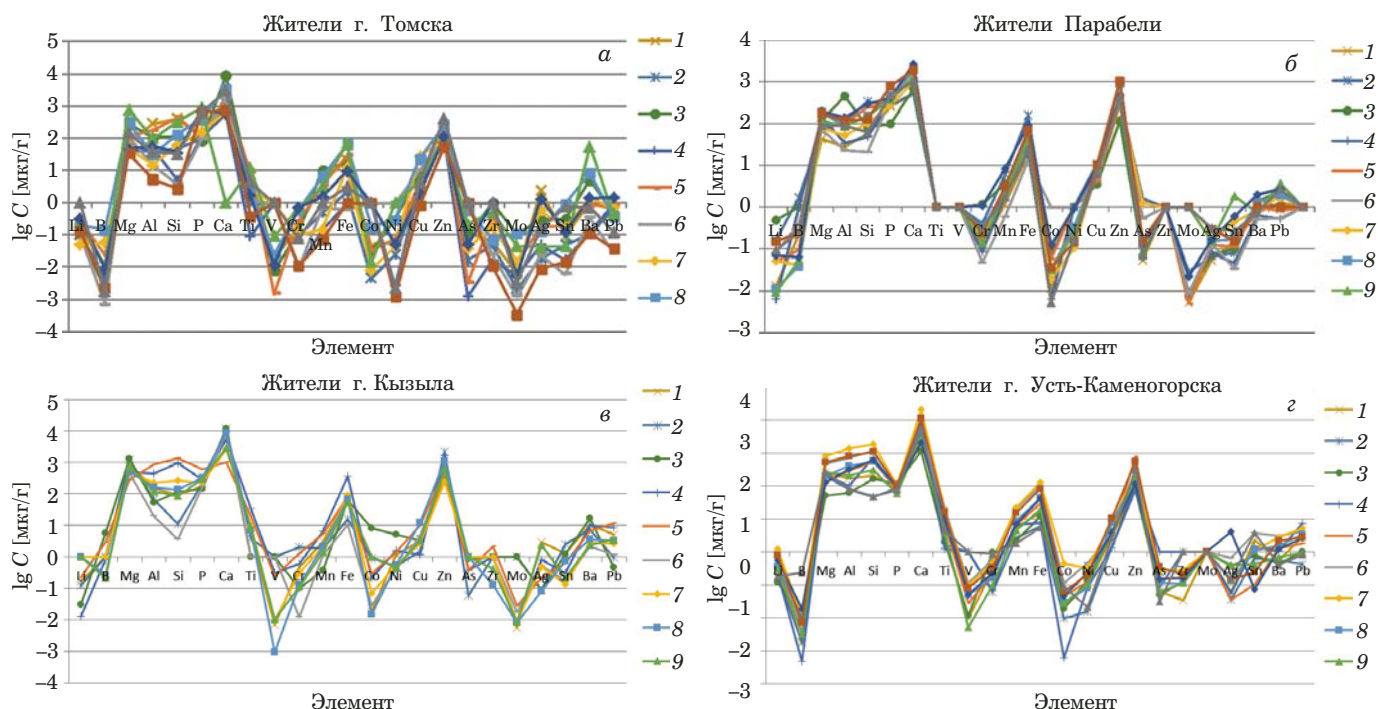
наружить общие тенденции распределения химических элементов и наметить оптимальные пути улучшения качества жизни людей.

По нашему мнению, порядковые номера элементов, соответствующие экстремумам на графиках периодических зависимостей, могут составлять своеобразный код, характерный только для данной территории. Например, для города Томска (см. рисунок, а) такими кодами может служить последовательность: 5 – 12 – 20 – 23 – 24 – 26 – 27 – 28 – 30 – 33 – 42 – 47 – 56; для ПарABELI (см. рисунок, б) — 3 – 4 – 5 – 12 – 13 – 20 – 24 – 26 – 30 – 33 – 42 – 50 – 82; для Кызыла (см. рисунок, в) — 3 – 5 – 12 – 14 – 20 – 23 – 24 – 26 – 27 – 30 – 33 – 40 – 42 – 47 – 56; для Усть-Каменогорска (см. рисунок, г) — 5 – 12 – 14 – 20 – 23 – 26 – 27 – 28 – 30 – 33 – 42 – 47 – 50.

Дальнейшие исследования в этом направлении позволят обнаружить новые закономерности в распределении химических элементов в зольном остатке волос человека и их взаимосвязь с различными факторами генетической, физиологической и экологической природы.

Таблица 2. Характеристики распределения химических элементов (мкг/г) в волосах жителей городов Томска и Усть-Каменогорска

Элемент	Референтные значения	Томск		Усть-Каменогорск	
		Интерквартильный размах	Медиана	Интерквартильный размах	Медиана
Ag	0,005 – 0,2	0,05 – 0,025	0,14	0,06 – 0,44	0,17
Al	1 – 40	82 – 459	249	17,5 – 64,7	41,95
As	0,005 – 1	0,06 – 0,25	0,1	0,0006 – 0,16	0,04
Ba	0,2 – 1	0,55 – 1,87	1,1	0,75 – 3,6	1,4
Ca	200 – 300	1990 – 7941	3400	744 – 5421	2128
Cd	0,05 – 0,25	0,06 – 0,14	0,1	0,03 – 0,1	0,07
Co	0,01 – 0,5	0,018 – 0,08	0,04	0 – 0,04	0,007
Cr	0,1 – 4	0,102 – 0,521	0,23	0,09 – 0,25	0,15
Cu	7,5 – 20	3,33 – 4,71	3,8	2,7 – 9	4,3
Fe	10 – 50	21,6 – 51,4	23	2,8 – 24	9,6
K	25 – 660	22,5 – 731,3	290	55 – 608	188
Li	0,01 – 0,25	0,198 – 0,895	0,4	0,1 – 0,3	0,18
Mg	20 – 200	108,5 – 282,1	207	47 – 245,5	123
Mn	0,1 – 2	2,3 – 9,1	5,8	0,58 – 3,23	1,6
Ni	0,1 – 2	0,05 – 0,2	0,1	0,002 – 0,16	0,06
P	75 – 200	81 – 106	88,9	108 – 759,5	442,32
Pb	0,1 – 5	1,6 – 4,3	2,9	0,2 – 0,9	0,545
Si	10 – 2000	47 – 577	177,8	28 – 118	64,12
Sn	0,05 – 2,5	0,1 – 1,1	0,45	0,07 – 0,45	0,2
Ti	0,5 – 8	2,2 – 13	6,1	1,2 – 7,8	3
V	0,005 – 0,5	0,006 – 0,06	0,02	0 – 0,015	0,002
W	0,01 – 0,1	0,027 – 0,1	0,057	0,015 – 0,8	0,19
Zn	100 – 250	111,15 – 249,93	145,49	90 – 262,5	115



Распределение логарифма концентрации химических элементов в зольном остатке волос жителей городов: а — Томска; б — Парабели; в — Кызыла; г — Усть-Каменогорска (1 – 9 — количество человек, участвующих в эксперименте)

ЛИТЕРАТУРА

1. Бгатов А. В. Биогенная классификация химических элементов / *Философия науки*. 1999. № 2(6).
2. Кускова И. С. Оптимизация условий проведения элементного анализа биологических объектов методами дуговой и пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Томск, 2017. — 24 с.
3. Отмахов В. И., Катаева Н. Г., Кускова И. С. и др. Элементный анализ волос методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с целью диагностики заболеваний / *Химический анализ и медицина: тезисы докл. 1 Всерос. конф. с международным участием*. — М., 2015. С. 134.
4. 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.
5. Скальный А. В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. — М.: Мир, 2004. — 216 с.
6. Скальная М. Г., Скальный А. В., Демидов В. А. Зависимость элементного состава волос от пола и возраста / *Вестн. СПб ГМА им. И. И. Мечникова*. 2001. № 4(2). С. 72 – 77.
7. Скальный А. В., Рудаков И. А. Биоэлементы в медицине. — М.: Мир, 2005. — 272 с.
8. Скальный А. В., Рудаков И. А. Биоэлементология: основные понятия и термины. — Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. — 50 с.

REFERENCES

1. Bgatov A. V. Biogenic classification of chemical elements / *Filos. Nauki*. 1999. N 2(6) [in Russian].
2. Kuskova I. S. Optimization of the conditions for elemental analysis of biological objects by arc and flame atomic emission spectrometry methods: PhD thesis in chemistry. — Tomsk, 2017. 24 p. [in Russian].
3. Otmakhov V. I., Kataeva N. G., Kuskova I. S., et al. Elemental hair analysis by arc atomic emission spectroscopy for the purpose of diseases diagnosis / *Chemical analysis and medicine: abstr. of the 1st All-Russia. conf. with international participation*. — Moscow, 2015. P. 134 [in Russian].
4. 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].
5. Skalny A. V. Chemical elements in human physiology and ecology. — Moscow: Mir, 2004. — 216 p. [in Russian].
6. Skalnaya M. G., Skalny A. V., Demidov V. A. Dependence of the elemental composition of hair on sex and age / *Vestnik SPb GMA im. I. I. Mechnikova*. 2001. N 4(2). P. 72 – 77 [in Russian].
7. Skalny A. V., Rudakov I. A. Bioelements in medicine. — Moscow: Mir, 2005. — 272 p. [in Russian].
8. Skalny A. V., Rudakov I. A. Bioelementology: basic concepts and terms. — Orenburg: GOU OGU, 2005. — 50 p. [in Russian].

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-

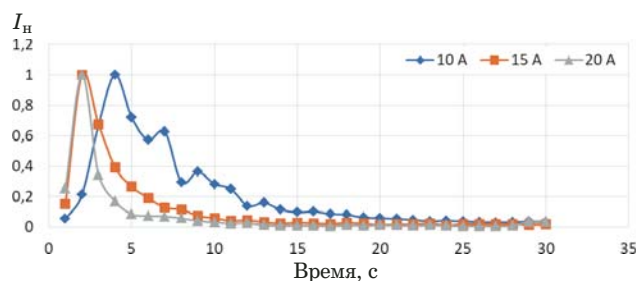


Рис. 1. Кривая «испарения – возбуждения» меди при разных силах тока

фитовые 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 «Terra». 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-

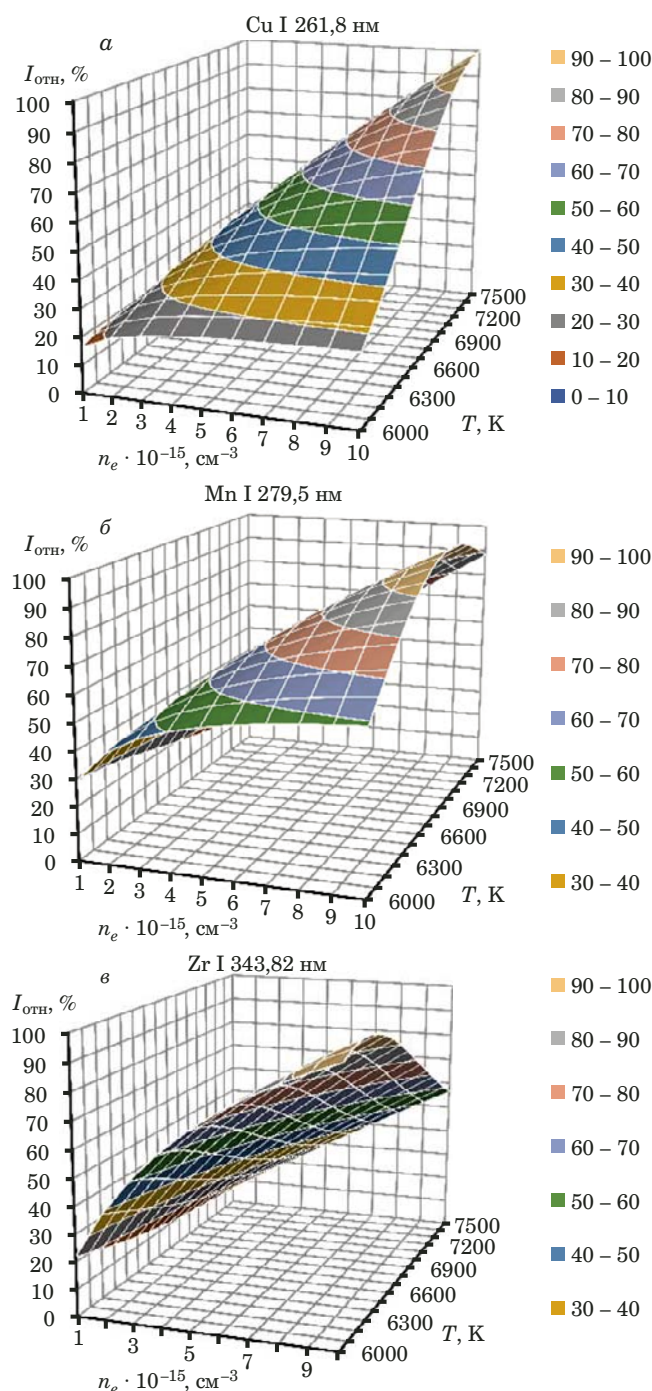


Рис. 2. Зависимость интенсивности атомных линий меди ($v_i = 7,73$ эВ) (а), марганца ($v_i = 7,43$ эВ) (б) и циркония ($v_i = 6,63$ эВ) (в) от температуры и электронной плотности плазмы

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 легкоионизуемых добавок — носителей на температуру и электронную плотность плазмы, а также на от-

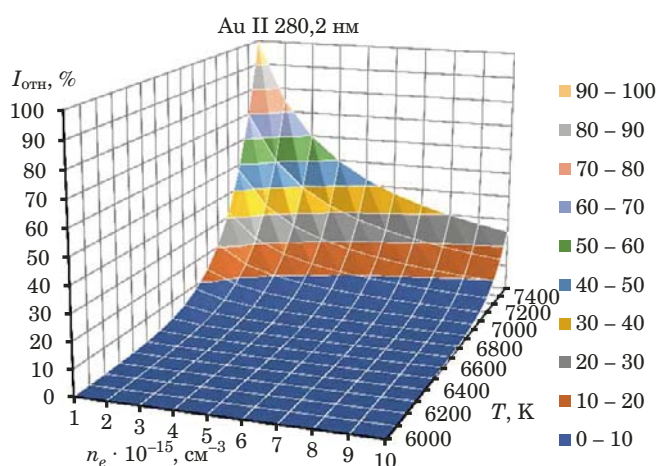


Рис. 3. Зависимость интенсивности ионной линии золота от температуры и электронной плотности плазмы

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 , CaCl_2 , BaCl_2 . 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-

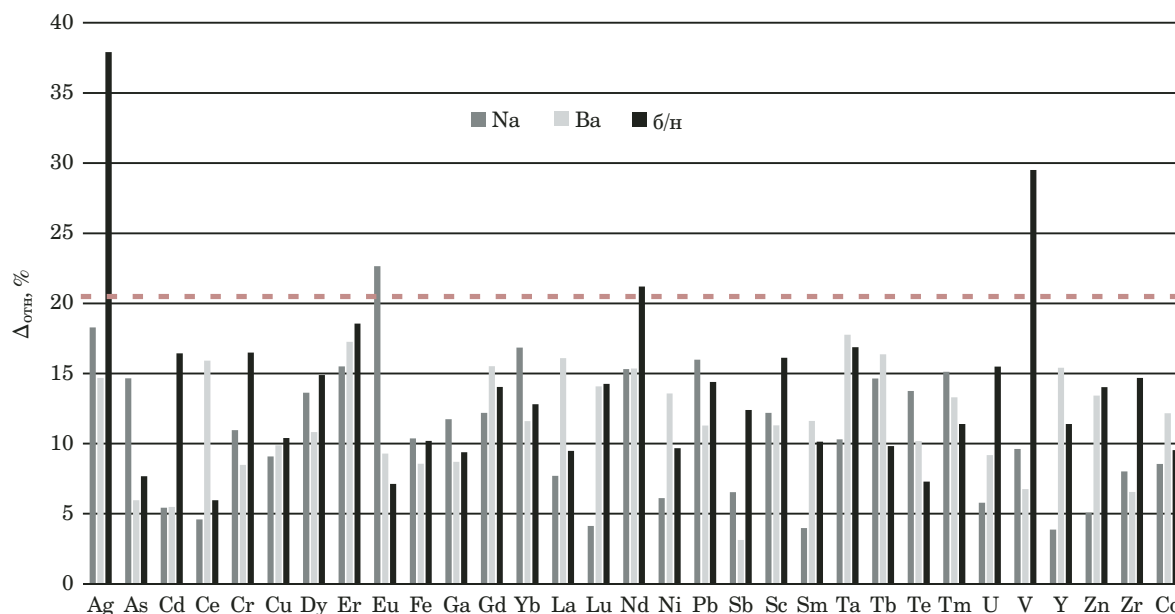


Рис. 4. Случайная составляющая погрешности при определении элементов с использованием носителя и без него

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.: Стандартинформ, 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].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-82-85

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД» ПРИ АНАЛИЗЕ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЫ

© Олег Владимирович Пелипасов^{1,2}, Роман Александрович Лохтин², Владимир Александрович Лабусов^{1,2,3}, Наталья Геннадьевна Пелевина⁴

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: pelipasov@gmail.com

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

³ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

⁴ Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск, Казахстан.

Статья поступила 10 октября 2018 г. Поступила после доработки 15 октября 2018 г. Принята к публикации 25 ноября 2018 г.

Показана возможность использования спектрометра «Гранд» с гибридной сборкой линеек фотодетекторов БЛПП-2000 производства «ВМК-Оптоэлектроника» для анализа растворов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Для прототипа спектрометра «Гранд-ИСП», состоящего из спектрометра «Гранд», ВЧ-генератора плазмы и источника питания ВЧ-генератора, определены аналитические характеристики: предел обнаружения элементов, долговременная стабильность, линейный динамический диапазон градуировочной зависимости для определения нескольких элементов, а также оптимальные параметры работы ВЧ-генератора. Линейный динамический диапазон составляет 10^5 при использовании одной аналитической линии элемента, долговременная стабильность — менее 2 % за 6 ч без использования внутреннего стандарта. Пределы обнаружения не уступают соответствующим характеристикам современных ИСП-спектрометров с аксиальным обзором плазмы и лежат в диапазоне суб-мкг/л. Показана возможность вычитания спектра холостой пробы из спектра анализируемой пробы с помощью программного обеспечения «Атом» для устранения эффекта наложения фона плазмы, например молекулярной полосы ОН, на аналитические линии элементов. Полученные аналитические характеристики спектрометра позволяют использовать его как для создания нового комплекса с ИСП, так и для восстановления работоспособности неисправных ИСП-спектрометров.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ; индуктивно-связанная плазма; источник возбуждения спектров; ВЧ-генератор; спектрометр; аналитические характеристики.

ANALYTICAL CAPABILITIES OF A “GRAND” SPECTROMETER IN ANALYSIS OF SOLUTIONS USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

© Oleg V. Pelipasov^{1,2}, Roman A. Lokhtin², Vladimir A. Labusov^{1,2,3}, Natal'ya G. Pelevina⁴

¹ Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.

² “VMK-Optoelektronika”, Novosibirsk, Russia; e-mail: pelipasov@gmail.com

³ Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia.

⁴ Affiliate of VNIItsvetmet, Ust'-Kamenogorsk, Kazakhstan.

Received October 10, 2018. Revised October 15, 2018. Accepted November 25, 2018.

It has been shown that “Grand” spectrometers based on a hybrid assembly of BLPP-2000 photodetector arrays produced by “VMK-Optoelektronika” can be used for atomic emission spectral analysis of solutions using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). For the prototype of a “Grand-ICP” spectrometer consisting of “Grand” spectrometer, microwave plasma generator, and RF (radiofrequency) generator, the following analytical characteristics were determined: element detection limit, long-term stability, linear ranges of calibration graphs for several elements, and optimal operating parameters of the microwave generator. The linear concentration range of analyte elements is 10^5 when using a single analytical line of the element. The long-term stability is less than 2% in 6 h without using an internal standard. The detection limits are comparable to those of modern ICP spectrometers with an axial plasma survey and lie in a range of sub-microgram per liter. It has been found that the effect of superposition of the spectral lines of the plasma background, for example, OH molecular lines or others, on the

analyte lines can be eliminated by subtracting the blank sample spectrum from the analyte spectrum using Atom software. The analytical characteristics of the spectrometer allow the use of the device both for developing new ICP- based systems and restoring the performance of defective ICP spectrometers.

Keywords: atomic emission analysis; inductively coupled plasma; excitation source; RF generator; spectrometer; analytical characteristics.

В настоящее время самым популярным методом элементного анализа растворов является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой благодаря таким ее преимуществам, как пределы обнаружения (ПО) элементов ниже 1 мкг/л, высокая температура возбуждения элементов, низкие матричные влияния, высокая временная и пространственная стабильность плазмы и др. [1]. Опыт показывает, что при эксплуатации спектральных комплексов АЭС-ИСП в аналитических лабораториях долговечность источника ИСП часто превышает долговечность спектрометра. Для замены вышедшего из строя спектрометра можно использовать отечественный спектрометр «Гранд», регистрация спектров в котором осуществляется гибридными сборками линеек фотодетекторов [2].

Цель настоящей работы — оценка аналитических возможностей спектрометра «Гранд» с источником ИСП при анализе растворов. Спектры регистрирует анализатор МАЭС с гибридной сборкой из 14 линеек фотодетекторов БЛПП-2000.

Для получения аргоновой индуктивно-связанной плазмы использовали высокочастотный генератор от спектрометра Quantima GBC Scientific (Австралия), работающий на частоте 40,68 МГц. Высокочастотный генератор принадлежит классу «С», в котором используется триод 3CX1500D, как и в ИСП-спектрометрах компании Varian. Для питания ВЧ-генератора GBC был использован источник питания ИСП-МС Elan 6500. Для защиты от ВЧ излучения, света плазмы и вредных продуктов горения был изготовлен специальный бокс-штатив, в котором были размещены ВЧ-генератор, индуктор, держатель кварцевой горелки, горелка ML175005 и система ввода пробы, состоящая из распылительной камеры ML180021, пневматического распылителя TR-50-A1 и перистальтического насоса Gilson Minipulse 2. Поджиг плазмы осуществлялся высоковольтной искрой, введенной в промежуточный поток газа горелки. Холодный «хвост» плазмы удалялся с оптического пути воздушным «ножом». Спектры регистрировал спектрометр «Гранд» с неклассической дифракционной решеткой 2400 штр./мм. Детектором являлся анализатор МАЭС, состоящий из 14 кристаллов БЛПП-2000, обладающих высокой квантовой эффективностью в ультрафиолетовой и видимой

областях спектра [2]. Спектрометр позволяет регистрировать весь спектр одновременно в области длин волн 190 – 350 нм со временем экспозиции от 2 мс. В измерениях использовался аксиальный обзор плазмы с горизонтально расположенной плазменной горелкой.

Основные параметры ИСП-генератора и многоканального спектрометра «Гранд» приведены ниже:

Параметр	Значение
Мощность, Вт	1200
Поток аргона, л/мин	
охлаждающий	10
промежуточный, л/мин	0,2
распылителя, л/мин	0,7
Обзор плазмы	Аксиальный
Скорость перистальтического насоса, мин ⁻¹	
в режиме измерения	10
в режиме промывки	60
Время анализа одной пробы, с	10
Количество реплик	3
Ширина щели спектрометра, мкм	15
Время стабилизации плазмы с момента	
холодного старта до измерений, мин	10
Освещение входной	
щели спектрометра	1:1 ахромат f = 110 мм
Базовая экспозиция многоканального	
детектора, мс.	От 2 до 250
Спектральный диапазон, нм.	190 – 350
Спектральное разрешение, пм	10
Температура стабилизации детектора, °С	20

Обработка полученных спектров включала операцию вычитания спектра холостой пробы (blank) из спектра анализируемой пробы (рис. 1). В результате получается спектр пробы без молекулярных полос или других составляющих фона плазмы, что значительно облегчает выбор аналитической линии при низких содержаниях аналита в пробе и построение градуировочных графиков. Кроме операции вычитания спектра, программа «Атом» позволяет проводить коррекцию межэлементных влияний, наложений и многое другое.

На рис. 2 показаны примеры градуировочных графиков для определения Cd, Ni, Mn и Zn в растворах с концентрациями от 8 мкг/л до 50 мг/л. Растворы, содержащие 50; 5,0; 1,0; 0,2; 0,04, 0,008 мг/л определяемого элемента, готовили методом разбавления деионизированной водой с удельным сопротивлением 18 МОм·см. В качестве аналитических выбирали, как прави-

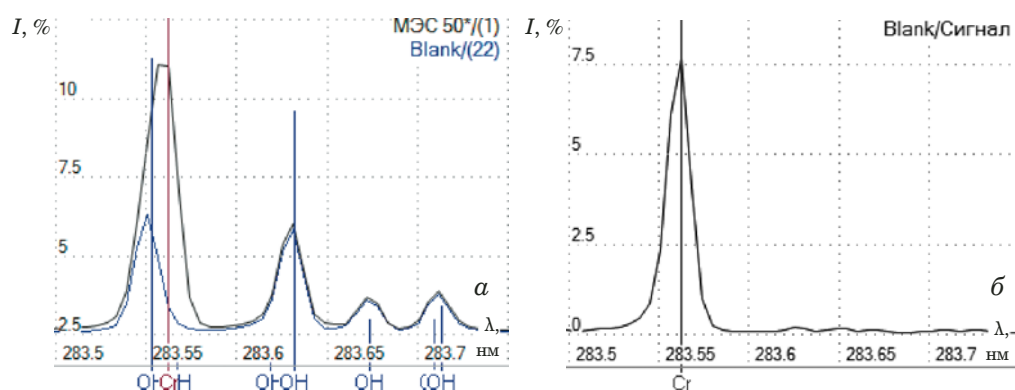


Рис. 1. Пример наложения спектров холостой (blank) и анализируемой (МЭС-50, 50 мкг/л) проб в области линии Cr II 283,56 нм (а) и результат их вычитания (б)

ло, самые интенсивные линии, свободные от спектральных помех. Линейный динамический диапазон градуировочной зависимости при использовании одной спектральной линии элемента составляет 10^5 .

Долговременная стабильность аналитического сигнала, измеряемого периодически каждые 2,5 мин со временем интегрирования спектра

10 с в течение 6 ч без остановки системы распыления пробы и выключения плазмы и без использования внутреннего стандарта, составляет менее 2 % (рис. 3), что сравнимо с современными ИСП-спектрометрами.

Пределы обнаружения элементов, рассчитанные по 3 σ -критерию, приведены в таблице. Видно, что полученные значения ПО сопоставимы с

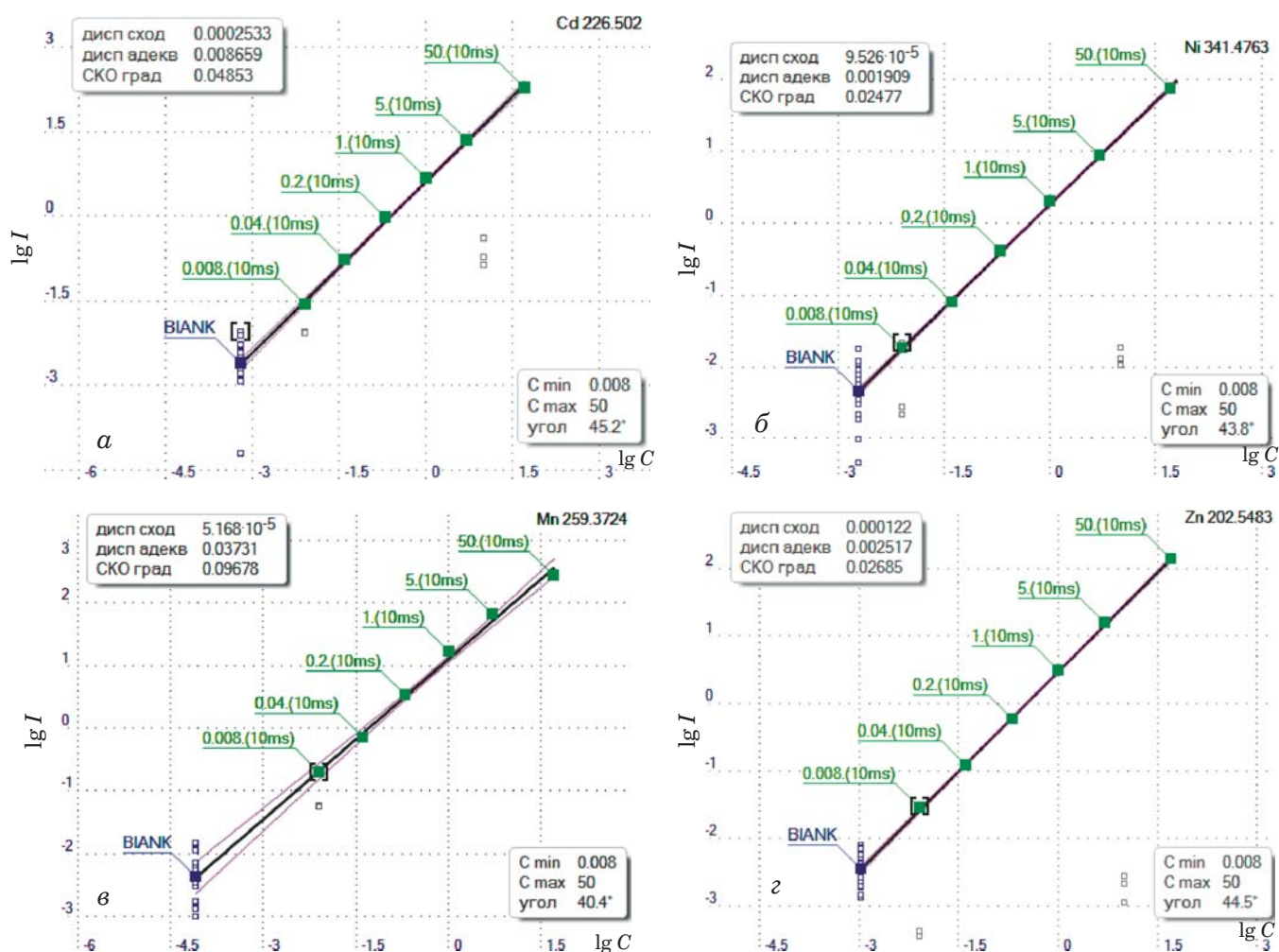


Рис. 2. Примеры градуировочных графиков для определения Cd (а), Ni (б), Mn (в), Zn (г)

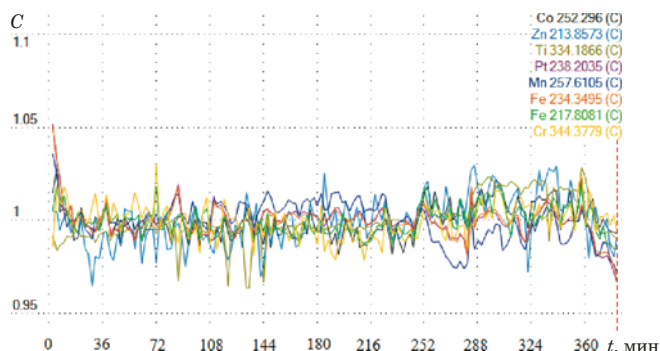


Рис. 3. Зависимость концентрации элементов в растворе от времени

аналогичными значениями для современных ИСП-спектрометров.

Таким образом, создан экспериментальный макет спектрометра «Гранд» с гибридной сборкой линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и источником ИСП и оценены его аналитические возможности. Линейный динамический диапазон градуировочной зависимости для определения ряда элементов составляет 10^5 при использовании одной аналитической линии, долговременная стабильность — менее 2 % за 6 ч без использования внутреннего стандарта. Пределы обнаружения не уступают аналогичным характеристикам для современных ИСП-спектрометров и лежат в диапазоне суб-мкг/л. Полученные аналитические характеристики спектрометра позволяют использовать его как для создания нового комплекса с ИСП, так и для восстановления

работоспособности неисправных ИСП-спектрометров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hill S. J. (ed.) Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications (2nd Ed.) — Blackwell Publ., 2007. — 448 p.
2. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Зарубин И. А. Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 15 – 20.
3. Thermo Scientific iCAP 6000 Series ICP Instrument Detection Limits. <https://static.thermoscientific.com/images/D10699~.pdf> (дата обращения 30.07.2018).
4. Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). Application e-Handbook. <https://www.agilent.com/cs/library/brochures/ICP-OES-5991-8147EN-eBook.pdf> (дата обращения 30.07.2018).
5. The Analysis of Water and Wastes by U. S. EPA Method 200.7 Using the Optima 8300 ICP-OES and prepFAST Auto-Dilution/Calibration System. https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_Optima-8300-prepFAST-US-EPA-200.pdf (дата обращения 30.07.2018).

REFERENCES

1. Hill S. J. (ed.) Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications (2nd Ed.) — Blackwell Publ., 2007. — 448 p.
2. Labusov V. A., Garanin V. G., Zarubin I. A. New Spectral Systems Based on MAES Analyzers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 15 – 20 [in Russian].
3. Thermo Scientific iCAP 6000 Series ICP Instrument Detection Limits. <https://static.thermoscientific.com/images/D10699~.pdf> (accessed 30.07.2018).
4. Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). Application e-Handbook. <https://www.agilent.com/cs/library/brochures/ICP-OES-5991-8147EN-eBook.pdf> (accessed 30.07.2018).
5. The Analysis of Water and Wastes by U. S. EPA Method 200.7 Using the Optima 8300 ICP-OES and prepFAST Auto-Dilution/Calibration System. https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_Optima-8300-prepFAST-US-EPA-200.pdf (accessed 30.07.2018).

Пределы обнаружения, полученные с использованием макета спектрометра «Гранд-ИСП», спектрометров Thermo iCAP 6500, Agilent ICP-AES 5100 и Perkin Elmer Optima 8300 (мкг/л)

Определяемый элемент	λ , нм	Спектрометр			
		«Гранд-ИСП»	iCAP 6500 [3]	Agilent 5100 SVDV [4]	Optima 8300 [5]
B	249,77	0,36	н.д.	0,8	0,66
Cd	214,44	0,10	0,07	0,35	н.д.
Cd	226,50	0,03	н.д.	0,2	0,05
Co	228,62	0,22	0,51	0,6	0,21
Cr	205,56	0,28	0,21	0,5	0,12 (267,71)
Cu	324,75	0,25	0,39	0,5	0,48
Fe	259,94	0,22	0,25	0,5	0,16
Mg	279,55	0,09	0,01	н.д.	0,11 (285,21)
Mn	257,61	0,07	0,07	0,1	0,02
Ni	231,60	0,5	0,36	0,9	0,21
Ti	336,12	0,04	0,3	0,1	0,05 (334,94)
V	292,40	0,1	н.д.	0,4	0,15
V	309,31	0,1	0,23	н.д.	н.д.
Zn	213,86	0,35	0,19	0,3	0,1 (206,20)

Примечание. Для спектрометра Optima 8300 в скобках приведены длины волн используемых аналитических линий; «н.д.» — сведения в цитируемом источнике отсутствуют.

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-86-90

О ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИЗА РАСТВОРОВ И ВОДНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА «ГРАНД-ПОТОК» С АНАЛИЗАТОРОМ МАЭС

© Герман Алексеевич Шевелев¹, Людмила Ильинична Василенко¹,
Эмма Николаевна Каменская¹, Тлеужан Сабиржанович
Турмагамбетов¹, Ольга Михайловна Пахорукова¹,
Ольга Николаевна Кошелева¹, Николай Геннадьевич Каменский²

¹ ТОО «Центр Консалтинг», г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: german@2k.kz

² ТОО «Два Кей», г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: nik.kamenskiy@2k.kz

*Статья поступила 3 октября 2018 г. Поступила после доработки 2 ноября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Исследована возможность модернизации атомно-эмиссионного комплекса «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС производства «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск), предназначенного для анализа порошковых проб, в целях его применения для анализа растворов и водных аэрозолей без изменения конструкции системы ввода пробы. Показано, что ее оснащение распылителем (небулайзером) позволяет определять в водных растворах платиноиды и золото с пределами обнаружения 1 – 5 ppm. Проведен анализ водных аэрозолей, содержащих наночастицы серебра, в режиме сцинтилляций: показано, что можно регистрировать отдельные наночастицы серебра размером около 200 нм и более. Таким образом, установлено, что проведенная модернизация комплекса позволяет использовать его для анализа не только растворов, но и аэрозолей, полученных при электроискровой и лазерной абляции различных материалов, а также для микроанализа объектов.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ с прямым вводом порошковых проб в дуговой разряд; метод сцинтилляций; USB-микроскоп; атомно-эмиссионные спектры; временное разрешение; предел обнаружения; стандартные образцы растворов ионов; градуировочный график; атомные линии; наночастицы.

ON THE POSSIBILITY OF USING “GRAND-POTOK” UNIT WITH MAÉS ANALYZER FOR ANALYSIS OF SOLUTIONS AND WATER AEROSOLS

© German A. Shevelev¹, Lyudmila I. Vasilenko¹,
Emma N. Kamenskaya¹, Tleuzhan S. Turmagambetov¹,
Olga M. Pakhorukova¹, Olga N. Kosheleva¹, Nikolai G. Kamenskii²

¹ Center Consulting LLP, Tlendieva 258 V, Almaty, Republic of Kazakhstan; e-mail: german@2k.kz

² Two Kay LLP, Tlendieva 258 V, Almaty, Republic of Kazakhstan; e-mail: nik.kamenskiy@2k.kz

Received October 3, 2018. Revised November 2, 2018. Accepted November 25, 2018.

Modernization of “Grand-Potok” atomic emission complex with MAÉS analyzer (“VMK-Optoelektronika”, Novosibirsk, Russia) first designed for analysis of powder samples is considered in view of the possibility of analysis of solutions and aqueous aerosols avoiding changes in the sample injection. It is shown that upgraded input system equipped with a nebulizer provides determination of platinum and gold in aqueous solutions with detection limits 1 – 5 ppm. Analysis of water aerosols with silver nanoparticles by scintillation method revealed the possibility of detecting separate silver nanoparticles about 200 nm and more. Thus we have demonstrated that modernization of the complex provides the possibility for analysis of solutions and aerosols obtained upon electro-spark and laser ablation of various materials, as well as for microanalysis of the objects.

Keywords: atomic emission analysis with direct injection of powder samples into the arc discharge; scintillation method; USB microscope; atomic emission spectra; time resolution; detection limit; standard solution of ions; calibration graph; atomic lines; nanoparticles.

В настоящее время на рынке аналитического оборудования появились коммерческие приборы

с прямым вводом порошкообразных проб в дуговой разряд и одновременной регистрацией спек-

тров. Лидером в производстве таких приборов является компания «ВМК-Оптоэлектроника». Разработанный ООО «ВМК-Оптоэлектроника» комплекс «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС и прямым введением порошковой пробы в дуговой разряд с помощью установки «Поток» оснащен программным обеспечением «Атом 3.3» для обработки регистрируемых спектров. Система ввода пробы в дуговой разряд по принципу просыпки – вдувания обеспечивает подачу порошковой пробы массой до 150 мг и крупностью не более 100 мкм с транспортной ленты в дуговой разряд через кварцевую воронку, установленную вертикально вблизи факела дугового разряда. Комплекс «Гранд-Поток» в стандартной комплектации, который был введен в эксплуатацию в компании ТОО «Центр Консалтинг» в 2017 г. специалистами ООО «ВМК-Оптоэлектроника», включает быстродействующий многоканальный анализатор МАЭС с комбинированной гибридной сборкой из 12 линеек фотодетекторов БЛПП-369М1 (регистрируемый диапазон — 190 – 346 и 390 – 475 нм) и одной линейки БЛПП-2000 (регистрируемый диапазон — 258 – 269 нм). Минимальное время экспозиции составляет 3 мс. Кроме того, по заказу ТОО «Центр Консалтинг» для работы в длинноволновой области спектра был установлен спектрометр «Колибри-2» (регистрируемый диапазон — 480 – 900 нм) [1 – 3], а для определения фтора в области 528 – 536 нм — линейка БЛПП-369М1. Таким образом, наш комплекс «Гранд-Поток» предназначен для определения золота и других благородных металлов методом сцинтилляций в порошковых пробах, вводимых просыпкой – вдуванием в дуговой разряд [4, 5].

Экспериментальная часть. В связи с тем, что в лабораторию поступает достаточно много заказов по анализу растворов, мы попытались модернизировать систему ввода пробы комплекса «Гранд-Поток» без изменения ее конструкции путем введения в приемную воронку для порошковых проб мельчайшего водного аэрозоля из системы распыления (небулайзера). Было опробовано несколько различных систем распыления — от ультразвуковых до компрессорных. В конечном счете была выбрана система распыления компрессорного типа, которая давала аэрозоль с размером частиц от 3 мкм и менее. На рис. 1 показана фотография этой системы, установленной на верхней части установки «Поток» комплекса «Гранд-Поток».

Аэрозоль, который вдували в горловину установки «Поток», проходил через кварцевую воронку: его поток между графитовыми стержнями виден на рис. 2. При этом не наблюдалось отложения конденсата на стенках входной и кварце-



Рис. 1. Фотография компрессорного распылителя, установленного на электродуговой установке «Поток»



Рис. 2. Фотография устройства просыпки – вдувания, через которое в разрядный промежуток вводят водный аэрозоль: 1 — струя водного аэрозоля; 2 — кварцевая воронка, через которую в разрядный промежуток вводят порошковую пробу или аэрозоль; 3 — угольные стержни, между которыми горит дуга

вой воронок. В ходе экспериментов все настройки оставались такими же, как и в стандартном режиме измерений, который был выбран для определения золота и платиновых металлов в порошковых пробах.

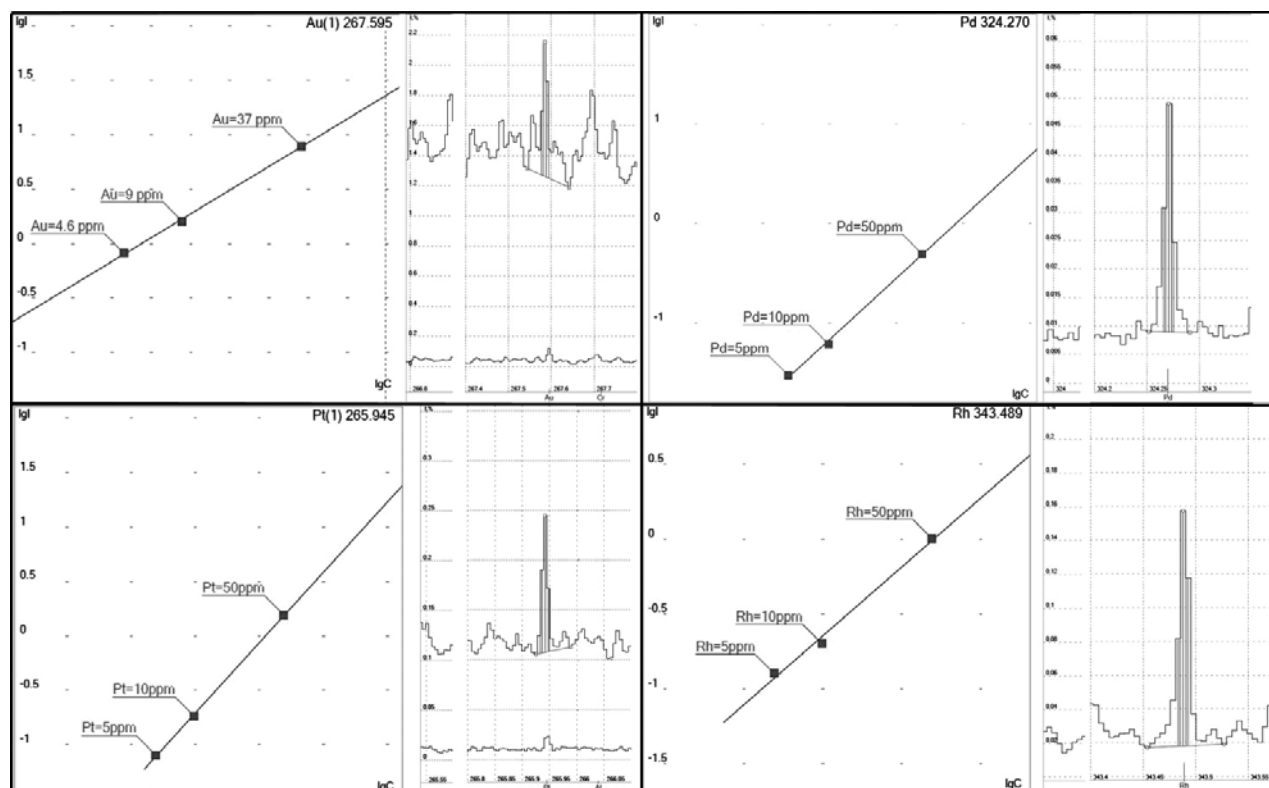


Рис. 3. Временные регистрограммы интенсивности линий Au, Pt, Rh, Pd и градуировочные графики для определения этих элементов, построенные с использованием стандартных растворов ионов металлов

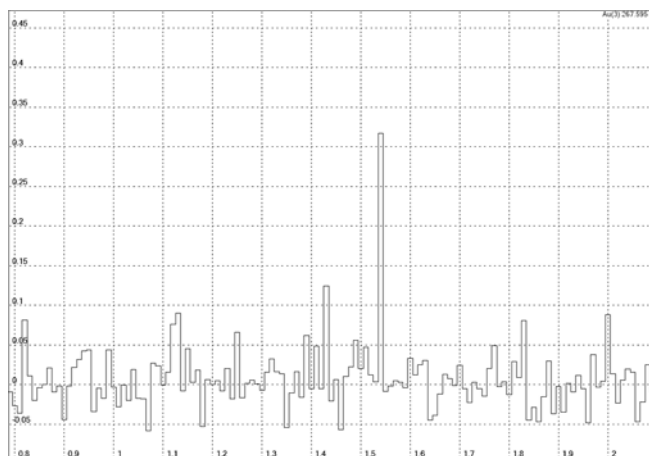


Рис. 4. Временная регистрограмма интенсивности линии Au I 267,595 нм, зарегистрированная для водного аэрозоля выделенных в ультразвуковой ванне частиц угля месторождения «Шоптыколь» (видны сцинтилляции мелких частиц золота)

Результаты и их обсуждение. Для проверки работы системы распыляли бидистиллированную воду. В зарегистрированном спектре во всем диапазоне длин волн не было замечено каких-либо линий. Затем распыляли растворы, содержащие от 1 до 50 ppm платиновых металлов и золота, которые были приготовлены из стандартных растворов ионов металлов. Растворы поочередно вводили в систему ввода с помощью компрессор-

ного распылителя и измеряли интенсивность линий платиновых металлов и золота. Были получены градуировочные зависимости для определения всех платиновых металлов.

На рис. 3 приведены временные регистрограммы интенсивности линий платиновых металлов (10 ppm) и градуировочные графики для определения этих элементов. Пределы обнаружения составляют примерно 1 – 2 ppm, в случае осмия — 3 – 5 ppm.

Интерес представляет определение взвешенных в воде аэрозольных частиц в режиме сцинтилляций. Для этой цели были опробованы аэрозоли, полученные путем ультразвукового разделения стандартных геологических проб (200 меш), однако такие пробы не удалось распылить небулайзером, даже если размер частиц составлял порядка 10 мкм. Однако при ультразвуковом разделении порошковых проб угля месторождения «Шоптыколь» удалось создать мелкодисперсный аэрозоль, при распылении которого были зарегистрированы золотые частицы (порядка 10 мкм и менее). На рис. 4 показана временная регистрограмма интенсивности линии золота, зарегистрированная для водного аэрозоля частиц угля (известно, что уголь месторождения «Шоптыколь» содержит золото и серебро [6]). Видно, что интенсивность всплесков Au низкая, а частицы очень мелкие (<10 мкм) и выгора-

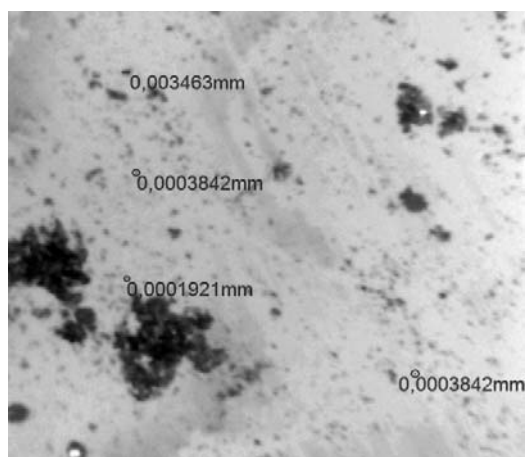


Рис. 5. Фотография наночастиц серебра при увеличении в 2000 раз (кружками отмечены отдельные наночастицы серебра: наименьший размер частиц составляет 192 нм)

ют в течение 5 мс. При этом вспышки золота и серебра не совпадают по времени. Для определения возможности регистрации наночастиц серебра методом сцинтилляций были приготовлены растворы путем анодного растворения серебра в дистиллированной воде.

Известно, что размер частиц серебра в приготовленных таким образом растворах составляет десятки нм. На рис. 5 приведена фотография частиц серебра, выделенных из раствора путем упаривания, при 2000-кратном увеличении. Видно, что отдельные частицы имеют размер около 200 нм. Видны также агрегаты частиц, нанесенных на подложку. Для растворов наночастиц серебра были зарегистрированы временные регистрограммы интенсивности линии $\text{Ag I } 338,289 \text{ нм}$ при выбранных ранее условиях (рис. 6).

На рис. 7 показаны фрагменты этих регистрограмм, на которых можно видеть сцинтилляции, соответствующие отдельным наночастицам серебра и их агрегатам (см. рис. 7, а, б соответственно).

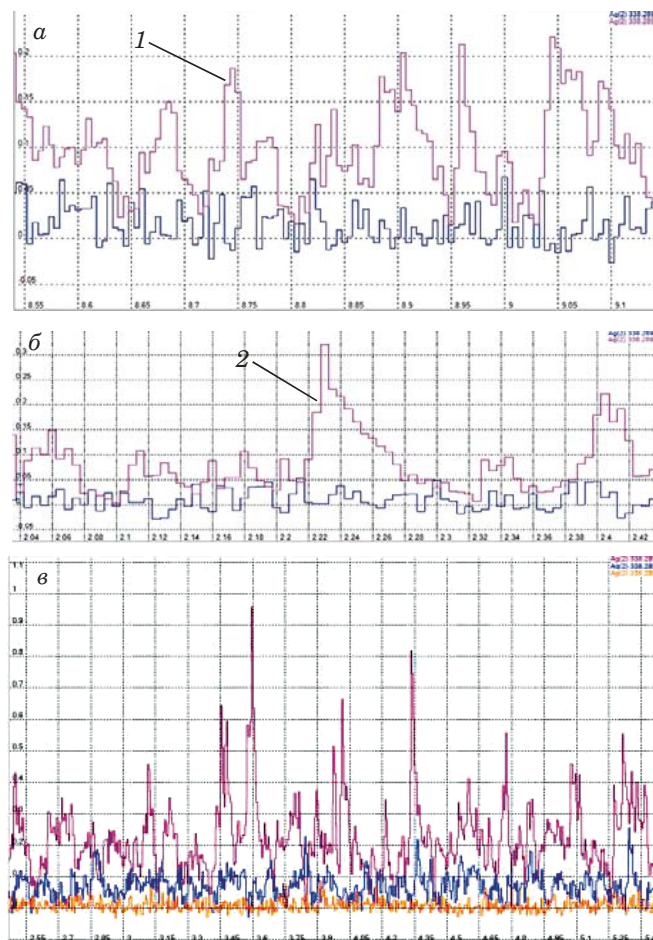


Рис. 7. Фрагменты временной регистрограммы интенсивности линии $\text{Ag I } 338,289 \text{ нм}$ (а, б): видны сцинтилляции, соответствующие отдельной наночастице серебра (1) и агрегату частиц (2); временная регистрограмма интенсивности линии $\text{Ag I } 338,289 \text{ нм}$ для растворов с различным содержанием серебра (в): желтый — анодное растворение Ag в течение 1 мин, синий — 5 мин, коричневый — 30 мин

По приблизительным оценкам содержание наночастиц серебра в исследуемых растворах составляет сотые доли ppm. На основании

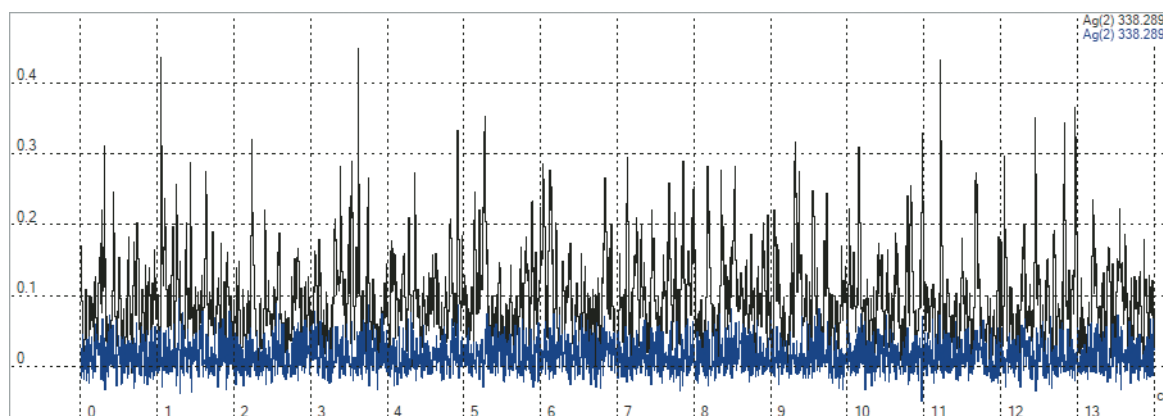


Рис. 6. Временные регистрограммы интенсивности линии серебра в деионизованной воде (синий) и в воде с наночастицами серебра (черный)

проведенных измерений можно заключить, что метод позволяет определять отдельные наночастицы серебра при их содержании в растворах до 0,03 – 0,02 ppm.

Мы попытались также определить содержание молибдена в природных водах некоторых источников в окрестностях г. Алматы, которое ранее определили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Оценки показали, что предел обнаружения молибдена в растворах составляет порядка 0,1 ppm, что сопоставимо с результатами, полученными ранее методом ИСП-МС.

Таким образом, разработан способ ввода водных растворов в установку «Поток» атомно-эмиссионного комплекса «Гранд-Поток» без изменения его конструкции. При этом на поверхностях приемного устройства «Поток» конденсата не образуется.

Путем анализа модельных растворов, содержащих ионы металлов платиновой группы и золота, показана возможность определения примесей в растворах с пределами обнаружения благородных металлов 1 – 3 ppm в стандартном режиме измерений, предусмотренном для анализа порошков.

При анализе водных аэрозолей угля месторождения «Шоптыколь» методом сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии зарегистрированы сцинтилляции частиц золота при его содержании 0,007 г/т (результат, приведенный в докладе [6]).

Показано, что в режиме сцинтилляций можно регистрировать отдельные наночастицы серебра размером до ~200 нм и более в водных растворах.

Метод ввода аэрозоля через приемную воронку установки «Поток» может быть использован и для полученных путем электроискрового отбора (например, искровой стенд компании «ВМК-Оптоэлектроника» [7]) или лазерной абляции проб металлических образцов. Это позволяет проводить микроанализ полученного аэрозоля (локальный анализ объекта) на уровне десятка мкм и более (в зависимости от диаметра лазерного пучка). Такими объектами могут быть как микрокристаллы, так и монолитные кристаллические и металлические образцы. Можно также изучать распределение элементов как по глубине, так и по поверхности образца.

Для обеспечения многофункциональности комплекса «Гранд-Поток» необходимо оснастить его установками для электроискровой или лазерной абляции, при этом сама установка «Поток» не меняется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дзюба А. А., Лабусов В. А., Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Светосила и спектральное разрешение спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 101 – 105.
2. Бабин С. А., Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Дзюба А. А. Анализаторы МАЭС для спектрометра «Гранд» с улучшенными характеристиками в области 258 – 269 нм / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 105 – 107.
3. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Зарубин И. А. Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 15 – 20.
4. Шабанова Е. В., Васильева И. Е., Лабусов В. А., Неклюдов О. А. Сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб: особенности выбора прибора и программного обеспечения / Материалы XV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», г. Новосибирск, Академгородок, 2016. С. 59 – 61.
5. Дзюба А. А., Лабусов В. А., Васильева И. Е. и др. Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра / Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 1. С. 6 – 15.
6. Айбеков К. Ж., Василенко Л. И., Каменский Н. Г. и др. Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана / Тезисы доклада на 25-м Всемирном горном конгрессе, г. Астана, 2018.
7. Шевелев Г. А., Зубкова Е. А., Семочкин В. Е. Применение искрового стенда компании «ВМК-Оптоэлектроника» для анализа драгоценных металлов / Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», г. Новосибирск, Академгородок, 2012. С. 96 – 98.

REFERENCES

1. Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. Luminosity and Spectral Resolution of "Grand", "Grand-1500", and STE-1 Spectrometers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 101 – 105 [in Russian].
2. Babin S. A., Labusov V. A., Selyunin D. O., Dzyuba A. A. MAES Analyzers for a Grand Spectrometer with Improved Performance in the Range of 258 – 269 nm / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 105 – 107 [in Russian].
3. Labusov V. A., Garanin V. G., Zarubin I. A. New Spectral Systems Based on MAES Analyzers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 15 – 20 [in Russian].
4. Shabanova E. V., Vasilieva I. E., Labusov V. A., Neklyudov O. A. Scintillation atomic emission analysis of powder samples: features of the instrument and software selection / Proc. of the 16th International Symposium "Application of Analyzers of the MAES in Industry", Novosibirsk, Akademgorodok, 2016. P. 59 – 61 [in Russian].
5. Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasil'eva I. E., et al. Analytical capabilities of "Grand-Potok" spectral system for the scintillation determination of gold and silver in geological samples / Analit. Kontrol'. 2017. Vol. 21. N 1. P. 6 – 15 [in Russian].
6. Aibekov K. Zh., Vasilenko L. I., Kamensky N. G., et al. Noble and rare metals in some coal deposits of Kazakhstan / Abstracts of the report at the 25th World Mining Congress, Astana, 2018 [in Russian].
7. Shevelev G. A., Zubkova E. A., Semochkin V. E. Application of the spark console of the company "VMK-Optoelektronika" for the analysis of precious metals / Proc. of the XII International Symposium "Application of Analyzers of MAES in Industry". Novosibirsk, Akademgorodok, 2012. P. 96 – 98 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-91-95

АНАЛИЗ МОТОРНЫХ МАСЕЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОМЕТРА «ЭКСПРЕСС» И ИСТОЧНИКА МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЫ

© Олег Владимирович Пелипасов^{1,2}, Анатолий Николаевич Путьмаков^{1,2}

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: pelipasov@gmail.com

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

Статья поступила 30 октября 2018 г. Поступила после доработки 10 ноября 2018 г. Принята к публикации 25 ноября 2018 г.

Известно, что рабочие свойства масла определяются добавлением в него некоторых элементов таблицы Менделеева. Свойства масла с течением времени могут существенно меняться из-за воздействия на него как высоких, так и крайне низких давлений и температур. Для обеспечения бесперебойной и продолжительной работы оборудования необходимо периодически проводить контроль различных показателей масла, в том числе определение металлов износа. Для этой цели чаще всего используют метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с возбуждением спектра в электрической дуге с вращающимся графитовым диском и индуктивно-связанной плазме (ИСП). Цель работы — определение металлов износа в масле с использованием источника микроволновой азотной плазмы и спектрометра «Экспресс» в соответствии с методикой ASTM D5185–09. Микроволновая плазма создана с использованием промышленного магнетрона с частотой 2,5 ГГц и СВЧ-резонатора, позволяющего получить тороидальную форму плазмы. Плазмообразующим газом служил азот с чистотой 99,6 %. В соответствии с методикой была приготовлена серия образцов сравнения металлов износа путем добавления оксидов металлов в базовое масло. После приготовления растворы разбавляли керосином в 10 раз по массе для устранения разности вязкости проб и возможности их распыления с помощью пневматического распылителя. Спектрометр позволяет одновременно регистрировать спектр в области 190–360 и 390–540 нм со временем интегрирования от 70 мс. Для снижения интенсивности молекулярных полос C₂ и CN в промежуточный поток горелки вводили воздух. Построенные градуировочные графики для определения Al, Pb, Fe, Cu, Cr, Sn использовали при анализе контрольного образца. Показана возможность определения металлов износа в масле с использованием микроволновой плазмы в качестве источника возбуждения спектров.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ; анализ моторного масла; металлы износа; ASTM; микроволновая плазма; контрольный опыт.

ANALYSIS OF MOTOR OILS USING AN “ÉKSPRESS” SPECTROMETER AND MICROWAVE PLASMA SOURCE

© Oleg V. Pelipasov^{1,2}, Anatolij N. Put'makov^{1,2}

¹ Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia; e-mail: pelipasov@gmail.com

² “VMK-Optoelektronika”, Novosibirsk, Russia

Received October 30, 2018. Revised November 10, 2018. Accepted November 25, 2018.

It is known that the working properties of motor oil are determined by the presence of some elements of the periodic table. The properties of oil can vary significantly over time due to exposure to both high and extremely low pressures and temperatures. To ensure uninterrupted long-term operation of equipment, it is necessary to monitor various indicators of oil, including the determination of wear metals on a regular basis. Two methods of determining wear metals are most widely used: an electric arc with a rotating graphite disk and inductively coupled plasma. The goal of the work was to determine wear metals in oil using a microwave nitrogen plasma source and an “Ékspress” spectrometer according to ASTM D5185-09 method. Microwave plasma was produced using an industrial magnetron with a frequency of 2.5 GHz and a microwave resonator which provided toroidal plasma shape. Nitrogen (purity of 99.6%) was used as a plasma-forming gas. In accordance with the mentioned procedure, a series of wear metal samples was prepared by adding metal oxides to the base oil for comparison with the control experiment. After that, the solutions were diluted 1:10 by weight with kerosene to eliminate the difference in viscosity of the samples

and ensure their spraying using a pneumatic spray. The spectrometer allows simultaneous recording of spectra in the region of 190 – 360 and 390 – 540 nm with an integration time of 70 msec. The intensity of C_2 and CN molecular bands was reduced by introducing air into the intermediate flame of the burner. The constructed calibration graphs for determination of Al, Pb, Fe, Cu, Cr, Cn were used in analysis of the control sample. It is shown that wear metals in oil can be determined using microwave plasma as a source of spectrum excitation.

Keywords: atomic emission analysis; analysis of motor oil; wear metals; ASTM; microwave plasma; blank experiment.

Моторные масла широко используются в автомобильных, авиационных, судовых двигателях и агрегатах и эксплуатируются в жестких условиях: при крайне низких и высоких температурах, переменном давлении, в контакте с различными металлическими деталями. Технические свойства масла со временем могут меняться в зависимости от условий эксплуатации, состояния механизмов и узлов, контактирующих с маслом. Элементный анализ отработанных моторных масел является эффективным инструментом диагностики текущего состояния и прогнозирования остаточного ресурса техники. Кроме того, постоянный мониторинг содержания металлов в масле важен для планирования профилактического обслуживания машин. Своевременное выявление изношенных деталей позволяет минимизировать время простоя техники и ущерб, вызванный отказом двигателя, а также снизить эксплуатационную стоимость техники. Список элементов — индикаторов износа и их возможный источник происхождения приведены для примера в табл. 1, присадки и их функциональные особенности — в табл. 2 [1]. Некоторые элементы в составе присадок встречаются также среди металлов износа. Немаловажен оперативный контроль содержания этих элементов, так как его увеличение или уменьшение требует различных действий.

Для анализа моторного масла применяют два метода: первый, описанный в ГОСТ 20759–90 (аналог ASTM D6595) [2], — метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с использованием электрической дуги с вращающимся дисковым подставным электродом для определения семи элементов (Pb, Fe, Si, Sn, Cu, Al и Cr), содержа-

щихся в масле, в виде оксидов [3]. Для анализа масла требуется использование одноразовых графитовых дисков и электродов, что увеличивает стоимость анализа. Второй метод (ASTM D5185–09) — АЭС с использованием аргоновой индуктивно-связанной плазмы (ИСП) — предполагает определение до 22 элементов в диапазоне содержаний от 0,5 до 9000 мг/кг с предварительным разбавлением пробы керосином или иным растворителем для получения одинаковой вязкости образцов сравнения и пробы. ИСП восприимчива к попаданию в нее органических веществ и может погаснуть при введении их в плазму. Для повышения стабильности факела плазмы мощность ВЧ-генератора при анализе органических веществ увеличивают до максимально возможных значений, как правило, до 1600 – 1800 Вт. Для устранения молекулярных интерференций вводят в промежуточный поток горелки кислород или воздух.

В данной работе представлены результаты определения Al, Cr, Cu, Fe, Pb, Sn в моторном масле с использованием атомно-эмиссионного спектрометра «Экспресс» [5] с двумя сборками линеек фотодетекторов БЛПП-369-М1 и источника микроволновой (СВЧ) плазмы [6]. В источнике возбуждения спектров для получения плазмы используется магнетрон с частотой генерируемого электромагнитного поля 2,5 ГГц с формированием плазмы в магнитном поле СВЧ резонатора. Для поддержания плазмы использовали азот с чистотой 99,6 %. Поджиг плазмы осуществляли высоковольтной искрой, введенной в промежуточный поток газа горелки. Известно, что распылительная камера в ИСП-спектро-

Таблица 1. Металлы износа, источники происхождения

Элемент	Возможный источник происхождения
Al	Блок цилиндров, поршни, компрессор, втулки масляного насоса, подшипники, масляный радиатор
B	Утечки системы охлаждения, примеси в смазке
Cu	Подшипники, сердечник масляного радиатора
Fe	Цилиндры, поршневые кольца, привод клапанов, блок цилиндров, масляный насос, подшипники, шестерни
Pb	Подшипники, примеси в топливе
Si	Блок цилиндров, пыль на уплотнениях
Sn	Подшипники, поршни, элементы масляного радиатора, шатуны

Таблица 2. Присадки и их функциональные особенности

При-садка	Полезное качество
B	Ингибитор коррозии, препятствует износу, антиоксидант
Ba	Ингибитор коррозии, моющее средство
Mg/Ca	Моющая присадка/диспергент
Mn	Улучшает сгорание, дымоподаватель
P	Препятствует износу, ингибитор коррозии, антиоксидант
S	Многофункциональный компонент
Si	Пеногаситель
Zn	Препятствует износу, ингибитор коррозии, антиоксидант

метрах отсекает попадание крупнодисперсного аэрозоля и, следовательно, снижает нагрузку на плазму. Так, при распылении водных растворов с кислотностью 1 – 5 % HNO_3 в плазму попадает 1 – 3 % распыляемого раствора. При распылении органических растворов картина существенно иная: в плазму попадает до 90 % всего раствора, что приводит к появлению нестабильности плазмы и ее затуханию. Для ограничения количества органического раствора используют инжектор горелки с маленьким внутренним диаметром 1 – 1,5 мм и ограничивают скорость подачи пробы вращением перистальтического насоса до минимально возможного значения, при котором еще не проявляется дискретность поступления раствора, связанная с конструкцией насоса. Для анализа масла использовали горелку со сменным инжектором диаметром 1,4 мм и систему ввода пробы, состоящую из распылительной камеры ML180021, специально разработанного для анализа масел пневматического распылителя A21-07-US6 и перистальтического насоса Gilson Minipulse 2. В измерениях использовали аксиальный обзор плазмы с горизонтально расположенной плазменной горелкой. Основные параметры спектрометра «Экспресс» с источником микроволновой плазмы приведены ниже:

Параметр	Значение
Мощность плазмы, Вт	1000
Расход охлаждающего потока азота, л/мин	12
Расход вспомогательного потока воздуха, л/мин	0,7
Расход распылительного потока азота, л/мин	0,5
Регистрируемый диапазон спектрометра, нм	190 – 360 и 390 – 540
Регистрация спектра	Параллельно
Спектральное разрешение, пм	16
Базовая экспозиция детектора, мс	100
Количество реплик	3
Время промывки после измерения, с	40

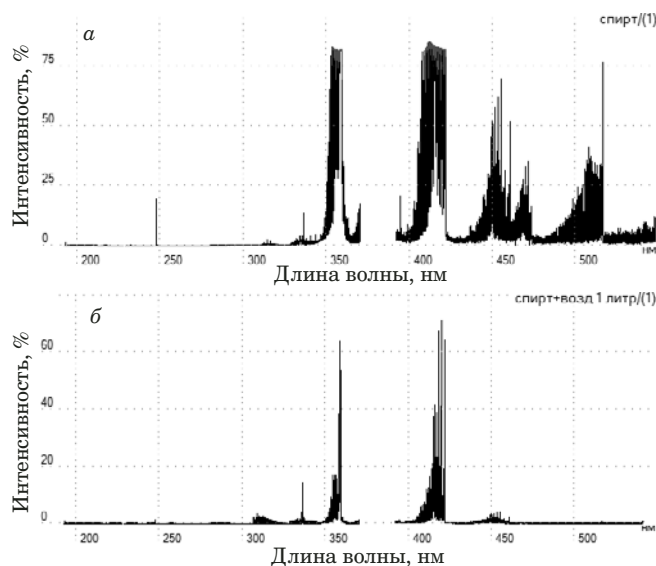


Рис. 1. Спектры этилового спирта, возбуждаемые в источнике микроволновой плазмы: *а* — без добавки воздуха в промежуточный поток горелки: наложение молекулярных полос CN ($\text{B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Sigma^+$ в области 421 – 350 нм) и C_2 ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ в области 560 – 440 нм); *б* — с добавлением воздуха (1 л/мин)

Время регистрации спектра, с	15
Скорость вращения перистальтического насоса во время измерений, мин ⁻¹	5
Время успокоения плазмы от начала поступления пробы до регистрации спектра, с	10

При введении органических веществ в плазму, как и в случае ИСП, в спектре появляются интенсивные молекулярные полосы CN и C_2 , которые существенно затрудняют измерение интенсивности атомных и ионных линий элементов. Для снижения интенсивности молекулярных полос, а также для устранения осаждения углерода на инжекторе горелки в промежуточный поток горелки вводят воздух. На рис. 1 показан обзорный спектр этилового спирта, полученный с добавлением в промежуточный поток горелки воздуха и без него.

Таблица 3. Результаты анализа контрольных образцов

Элемент/длина волны, нм	С, мг/кг		
	Диапазон содержания по ASTM D5185–09	В контрольном образце	Найдено
Al/396,15	6 – 40	30	30,9
Cr/284,98	1 – 40	5	4,8
Cu/324,75	2 – 160	50	49
Fe/302,06	2 – 140	10	9,8
Pb/283,31	10 – 160	10	10,3
Sn/286,33	10 – 40	30	28,6

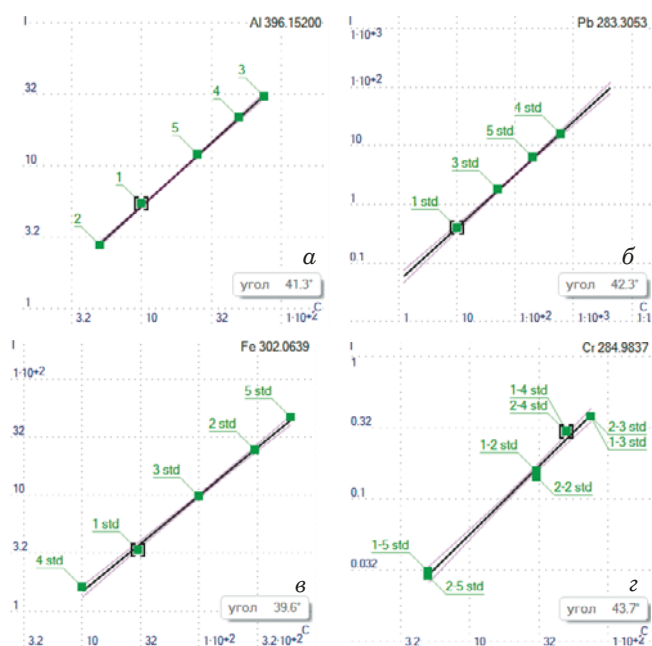


Рис. 2. Градуировочные графики для определения Al (а), Pb (б), Fe (в) и Cr (г) с контрольными образцами

Для проведения эксперимента использовали керосин осч, базовое масло и многоэлементные образцы сравнения (ОС) масла, предоставленные аналитической лабораторией Западно-Сибирской железной дороги — филиала ОАО «РЖД» (г. Новосибирск), содержащие от 5 до 600 мг/кг металла, которые были приготовлены путем добавления мелкодисперсных истертых порошков оксидов металлов Al_2O_3 , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , PbO , SnO_2 в базовое масло. Базовое масло использовали для приготовления холостого калибровочного раствора и для устранения различий по вязкости между образцами. Перед использованием ОС их перемешивали в течение 4 ч. Для подготовки холостого раствора взвешивали 5 г базового масла и разбавляли керосином в 10 раз, ОС также разбавляли керосином (1:10). В качестве контрольного образца использовали ОС из другой партии предоставленных образцов. Аналитические линии выбирали в соответствии с рекомендациями ASTM D5185–09 либо использовали в качестве аналитических интенсивные линии, характерные для источника микроволновой плазмы, свободные от спектральных наложений. Градуировочные графики, построенные с использованием описанных ОС, представлены на рис. 2. Контрольные образцы анализировали в этой же серии измерений, полученное содержание каждого элемента сравнивали с ожидаемым значением (табл. 3).

На основании данных табл. 3 можно сделать вывод о правильности результатов анализа и возможности решения задачи анализа моторных

масел с помощью спектрометра «Экспресс» и источника микроволновой плазмы. Достоверность анализа, судя по значениям правильности, высокая и в пределах статистически значимых отклонений приближается к 100 % (отклонения от ожидаемого значения концентрации менее 5 %).

В заключение хотелось бы отметить перспективность анализа органических веществ с возбуждением их в микроволновой плазме, так как для ее поддержания используется азот, стоимость которого существенно ниже стоимости аргона. Микроволновая плазма устойчива к введению в нее органических веществ по сравнению с ИСП и не теряет стабильности даже при относительно небольшом уровне мощности — 1 кВт. Добавление воздуха в промежуточный поток горелки и выбор инжектора с диаметром внутреннего отверстия 1,4 мм снижают спектральные интерференции молекулярных полос и предотвращают осаждение углерода на инжекторе горелки. Одновременная регистрация всей области спектра позволяет подобрать длину волны определяемого элемента, свободного от спектральных наложений, даже после проведения эксперимента. Для источника микроволновой плазмы выбор аналитической линии не всегда соответствует рекомендациям ASTM D5185–09, так как температура и энергия возбуждения в ИСП выше, вследствие чего при определении низких содержаний элементов рекомендуется использовать атомные линии, а не ионные.

В дальнейшем планируется провести определение всех 22 элементов в маслах с возбуждением в источнике микроволновой плазмы в соответствии с методикой ASTM D5185–09.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ранд С. Дж. Анализ нефтепродуктов. Методы, их назначение и применение / Пер. с англ. под ред. Л. Г. Нехамкиной, Е. А. Новикова. 2014. — 664 с.
2. ГОСТ 20759–90. Дизели тепловозов. Техническое диагностирование и прогнозирование остаточного ресурса методом спектрального анализа масла. Общие требования. — М.: Изд-во стандартов, 1991. — 26 с.
3. Буренко Н. Д. Опыт применения спектрометрических комплексов «Экспресс-Ойл» в лабораториях ОАО «РЖД» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 68 – 70.
4. Standard Test Method for Determination of Additive Elements, Wear Metals and Contaminants in Used Lubricating Oils and Determination of Selected Elements in Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D5185-09>.
5. Лабузов В. А., Пустьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
6. Пелипасов О. В., Лабузов В. А., Пустьмаков А. Н. и др. Комплекс «Гранд-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа растворов / Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, Академгородок, 2018. С. 155 – 160.

REFERENCES

1. **Rand S. J.** Significance of Tests for Petroleum Products (8th Ed.) — ASTM International, 2010. — 340 p.
2. State Standard GOST 20759–90. Diesel locomotive engines. Technical diagnostics and forecast of service life by means of oil spectral analysis. General requirements. — Moscow: Izd. Standartov, 1991. — 26 p. [in Russian].
3. **Burenko N. D.** Experience of using spectrometric complexes “Express-Oil” in the laboratories of “Russian Railways” / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 68 – 70 [in Russian].
4. Standard Test Method for Determination of Additive Elements, Wear Metals and Contaminants in Used Lubricating Oils and Determination of Selected Elements in Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D5185-09>.
5. **Labusov V. A., Put'makov A. N., Zarubin I. A., Garanin V. G.** New multichannel optical spectrometers based on MAES analyzers / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 7 – 13 [in Russian].
6. **Pelipasov O. V., Labusov V. A., Put'makov A. N., et al.** “Grand-MP” — spectrometer for atomic emission analysis of solutions / *Proc. of XVI International Symposium “Application of MAES analyzers in industry”*, Novosibirsk, Akademgorodok, 2018. P. 155 – 160 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-96-102

БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИЕ АНАЛИЗАТОРЫ МАЭС НА ОСНОВЕ ЛИНЕЕК ФОТОДЕТЕКТОРОВ БЛПП-2000 И БЛПП-4000

© Сергей Александрович Бабин^{1,2}, Денис Олегович Селюнин^{1,2},
Владимир Александрович Лабусов^{1,2,3}

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

³ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия; e-mail: labusov@vmk.ru

*Статья поступила 31 октября 2018 г. Поступила после доработки 31 октября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Основные усовершенствования спектральных комплексов для сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа порошковых геологических проб направлены на повышение чувствительности, спектрального разрешения и быстродействия анализаторов спектра для снижения пределов обнаружения. Цель работы — разработка быстродействующих анализаторов МАЭС с гибридными сборками из 14 линеек фотодетекторов двух типов: высокочувствительных линеек БЛПП-2000 и линеек БЛПП-4000 с высокой пространственной разрешающей способностью, а также теоретическая оценка отношения сигнал/шум при регистрации сцинтилляционных и интегральных спектров этими линейками. Быстродействующие анализаторы МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 созданы по схеме с параллельным чтением линеек в гибридных сборках. Они содержат по 14 линеек БЛПП-2000 или БЛПП-4000 и позволяют спектрометру «Гранд» регистрировать спектральный диапазон 190 – 350 нм. Минимальное время экспозиции составляет 0,9 и 1,7 мс соответственно. Оценено, что отношение сигнал/шум при измерении интенсивностей спектральных линий линейкой БЛПП-2000 в три раза выше в интегральном анализе и в пять раз — в сцинтилляционном, чем линейкой БЛПП-4000.

Ключевые слова: анализаторы спектров; линейки фотодетекторов; атомно-эмиссионная спектрометрия; атомно-абсорбционная спектрометрия; спектрометрия с временным разрешением; порошковые геологические пробы; сцинтилляция; снижение пределов обнаружения элементов.

HIGH-SPEED MULTICHANNEL MAES ANALYZERS BASED ON BLPP-2000 AND BLPP-4000 PHOTODETECTOR ARRAYS

© Sergey A. Babin^{1,2}, Denis O. Selyunin^{1,2}, Vladimir A. Labusov^{1,2,3}

¹ Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.

² “VMK-Optoelektronika”, Novosibirsk, Russia.

³ Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia; e-mail: labusov@vmk.ru

Received October 31, 2018. Revised October 31, 2018. Accepted November 25, 2018.

The main directions in the development of the spectral systems for scintillation atomic emission analysis of powdered geological samples are aimed at increase in the sensitivity, spectral resolution, and speed of the spectrum analyzers to reduce the detection limits. The goal of the study is developing of high-speed MAES analyzers with hybrid assemblies of the arrays of 14 multichannel photodetectors of two types: high-sensitivity BLPP-2000 and BLPP-4000 photodetector array with high spatial resolution and theoretical estimation of the signal-to-noise ratio when recording scintillation and integral spectra with aforementioned photodetectors. The high-speed MAES analyzers with BLPP-2000 and BLPP-4000 photodetector arrays are designed so as to provide parallel readout of photodetectors in hybrid assemblies. They consist of 14 BLPP 2000 or BLPP 4000 photodetectors and records the spectra in the 190 – 350 nm wavelength range on a “Grand” spectrometer. The minimum exposure time is 0.9 and 1.7 msec, respectively. It is shown that in measurements of spectral-line intensities using BLPP-2000, the signal-to-noise ratio is 3 times higher in integral analysis and 5 times higher in scintillation analysis compared to measurements with BLPP-4000 photodetector array.

Keywords: spectrum analyzers; photodetector arrays; atomic emission spectrometry; atomic absorption spectrometry; time-resolved spectrometry; powdered geological samples; scintillation, reduction of the detection limits.

В настоящее время для определения микропримесей в порошковых пробах методом сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС) все шире используют спектральный комплекс «Гранд-Поток» [1] с регистрацией последовательностей спектров быстродействующими многоканальными анализаторами эмиссионных спектров (МАЭС) [2]. Вследствие неравномерности распределения определяемых элементов, например благородных металлов, в частицах пробы полученные зависимости интенсивности спектральных линий этих элементов от времени содержат всплески (сцинтилляции) интенсивности. Применение линеек фотодетекторов с низкими шумами чтения и работающих при малых временах экспозиции, соответствующих продолжительности самых коротких всплесков спектральных линий, позволяет повысить отношение сигнал/шум (ОСШ) при регистрации сцинтилляций и тем самым снизить пределы обнаружения [3].

В работах [4, 5] показано преимущество использования линеек БЛПП-2000 в САЭС в сравнении с линейками БЛПП-369М1, в частности применение этой линейки дает снижение пределов обнаружения на порядок величины [5]. Однако в данных работах использовали отдельные линейки БЛПП-2000: так, в работе [4] — это четыре линейки БЛПП-2000, установленные в спектрометр СТЭ-1, в [5] и [6] — гибридная сборка, состоящая из 12 линеек БЛПП-369М1 и одной БЛПП-2000. Поэтому целесообразной является разработка полноформатной сборки для спектрометра «Гранд», состоящей целиком из линеек фотодетекторов БЛПП-2000.

С другой стороны, САЭС используют для анализа порошковых геологических проб, для которых характерно наличие большого количества спектральных линий с их взаимным наложением. Поэтому при таком анализе актуальным является увеличение спектрального разрешения прибора для устранения таких наложений. Так, в работе [7] применение для анализа методом САЭС спектрометра «Гранд-1500», обладающего в два раза лучшим разрешением, чем спектрометр «Гранд», позволило добиться разделения линии золота $\text{Au I } 267,595 \text{ нм}$ и мешающей $\text{W I } 267,5867 \text{ нм}$ при возбуждении ГСО СГХМ-4 с помощью установки «Поток» [8]. Другой подход к разделению спектральных линий — использование линеек фотодетекторов с увеличенной пространственной разрешающей способностью. Так, например, ожидается, что использование линейки БЛПП-4000 (4096 фотоячеек высотой 0,2 мм и шириной 7 мкм) в спектрометре «Гранд» позво-

лит достичь того же спектрального разрешения, что и при использовании линейки БЛПП-2000 (2048 фотоячеек высотой 1 мм и шириной 14 мкм) в спектрометре «Гранд-1500». Актуальность двухкратного увеличения спектрального разрешения спектрометра «Гранд» связана с его широким использованием в аналитических лабораториях, в отличие от «Гранд-1500», который в настоящее время является уникальным.

Быстродействующие анализаторы МАЭС с гибридными сборками линеек БЛПП-2000 и БЛПП-4000 будут востребованы не только в САЭС, но и в других методах анализа, использующих спектрометрию с высоким временным разрешением, например, в атомно-эмиссионной спектрометрии с регистрацией спектров единичных искр для определения неметаллических включений в металлических сплавах, в многоэлементной атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией и источником непрерывного спектра и др. При регистрации стационарных спектров таких источников, как ИСП или СВЧ-плазма, применение этих анализаторов позволит расширить диапазон определяемых содержаний элементов на порядки величины за счет возможности изменения базовой экспозиции анализаторов в интервале от мс до нескольких с.

Цель настоящей работы — создание быстродействующих анализаторов МАЭС для спектрометра «Гранд» с гибридными сборками из 14 линеек фотодетекторов двух типов: высокочувствительных линеек БЛПП-2000 и линеек БЛПП-4000 с высокой пространственной разрешающей способностью, а также теоретическая оценка отношения сигнал/шум при регистрации сцинтилляционных и интегральных спектров этими линейками.

Устройство анализаторов МАЭС. Быстродействующие анализаторы МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 созданы по схеме с параллельным чтением линеек в сборках. Длина фоточувствительной области линеек БЛПП-2000 и БЛПП-4000 составляет 28,7 мм, а у линейки БЛПП-369М1 — 32,6 мм. Поэтому для регистрации спектрального диапазона 190 – 350 нм спектрометра «Гранд» требуется 14 линеек БЛПП-2000 или БЛПП-4000, а не 12 линеек БЛПП-369М1, сборки которых используются в составе спектрометров «Гранд» в настоящее время.

Структурная схема быстродействующих анализаторов МАЭС на основе линеек БЛПП-2000/БЛПП-4000 представлена на рис. 1. Анализатор состоит из гибридной сборки (ГС) линеек и

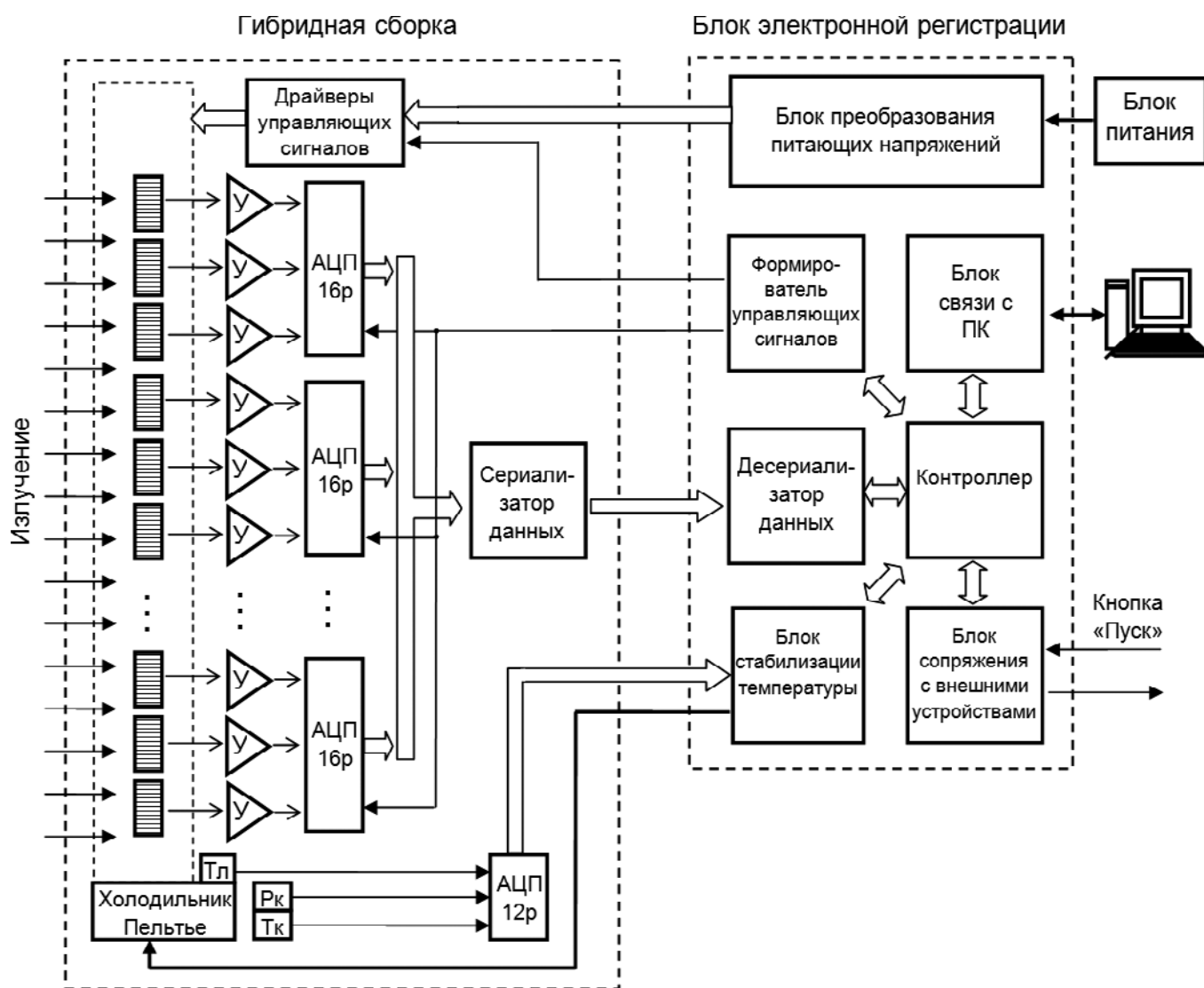


Рис. 1. Структурная схема быстродействующего анализатора МАЭС с линейками БЛПП-2000/БЛПП-4000

блока электронной регистрации (БЭР). ГС представляет собой массив бескорпусных линеек фотодетекторов (БЛПП-2000 или БЛПП-4000), расположенных на едином основании, охлаждаемом холодильниками Пельтье, и платы управления ГС, подключенной к линейкам посредством гибких полиамидных шлейфов. Излучение, падающее на фоточувствительную область ГС, преобразуется линейками в электрический сигнал. Выходной сигнал каждой линейки в плате управления ГС усиливается усилителем (У) и оцифровывается посредством АЦП. Для снижения количества линий, передающих цифровые данные между платой управления ГС и БЭР, используются высокоскоростные сериализаторы и десериализаторы данных, физически передающие данные по дифференциальным линиям стандарта LVDS. Драйверы управляющих сигналов платы управления ГС преобразуют цифровой сигнал

с формирователей управляющих сигналов БЭР в аналоговый сигнал необходимой амплитуды.

Блок электронной регистрации состоит из блока преобразования питающих напряжений, где формируются уровни напряжений, необходимые для работы конкретного типа линеек фотодетекторов, и контроллера БЭР, осуществляющего координацию работы прибора в целом в зависимости от команд, поступающих от персонального компьютера (ПК) из программного обеспечения (ПО) для проведения спектрального анализа «Атом». Контроллер БЭР предоставляет данные для работы блоков стабилизации температуры и сопряжения с внешними устройствами, управляет временем экспозиции и режимами работы линеек посредством блока формирователя управляющих сигналов. Блок стабилизации температуры регулирует ток холодильника Пельтье в зависимости от требуемой и текущей температуры линеек. Блок сопряже-

ния с внешними устройствами предназначен для подключения кнопки «Пуск», управления источником возбуждения спектра, затвором входной щели спектрометра и другими устройствами.

Контроллер БЭР осуществляет преобразование получаемых с десериализатора данных, в частности перестановку данных в соответствии с физическим следованием фотоячеек в ГС, и передает обработанные данные в ПО «Атом» с помощью блока связи ПК.

Блок связи с ПК предназначен для обмена управляющими командами и данными между контроллером и ПО «Атом». В блоке связи для коммуникации используется сетевой интерфейс Gigabit Ethernet [2] с передачей данных посредством транспортного протокола TCP.

Для подключения нескольких высокоскоростных анализаторов МАЭС к компьютеру используются коммутаторы Gigabit Ethernet, при этом синхронность регистрации обеспечивает встроенный в командный протокол управления анализаторов МАЭС механизм, основанный на отправке широковещательных UDP-пакетов.

Схема, приведенная на рис. 1, позволяет создавать анализаторы, содержащие до 18 линеек с минимальным временем базовой экспозиции 0,9 мс для БЛПП-2000 и 1,7 мс для БЛПП-4000.

В настоящее время по приведенной схеме созданы быстродействующие анализаторы МАЭС с 14 линейками БЛПП-2000 и 14 линейками БЛПП-4000 для спектрометра «Гранд».

Оценка пределов обнаружения. Благодаря вдвое меньшему шагу фотоячеек анализаторы с линейками БЛПП-4000 обладают вдвое большей пространственной разрешающей способностью в сравнении с БЛПП-2000. Однако ответ на вопрос, с какой из линеек будут ниже пределы обнаружения элементов, не столь очевиден.

Пределы обнаружения в сцинтилляционном анализе в первую очередь определяются значениями ОСШ при регистрации отдельных вспышек спектральных линий. В работе [3] была предложена модель, позволяющая рассчитать значения ОСШ при регистрации сцинтилляций известных продолжительностей и интенсивностей с помощью твердотельных детекторов излучения (ТДИ) в зависимости от параметров ТДИ. В работе [9] показано, что модельные результаты работы [3] соответствуют эксперименту. Можно также оценить, как параметры ТДИ влияют на ОСШ в атомно-эмиссионном анализе при регистрации линии с постоянной во времени интенсивностью, считая, что такая оценка является предельным случаем для модели [3] при продол-

жительности вспышки, намного превышающей время экспозиции ТДИ.

Таким образом, чтобы оценить, использование какой из линеек (БЛПП-4000 или БЛПП-2000) обеспечит более низкие пределы обнаружения элементов в атомно-эмиссионном анализе (как в интегральном, так и в сцинтилляционном вариантах), необходимо рассмотреть основные характеристики линеек фотодетекторов: площадь фотоячейки (S), шум чтения (σ_{rd}), полную зарядовую емкость (N_{fw}) и квантовую эффективность (k). Квантовая эффективность определяется материалом полупроводника, конструкцией фотоячейки и свойствами ее защитного просветляющего покрытия. Для линеек БЛПП-2000 и БЛПП-4000 квантовая эффективность зависит от длины волны и в диапазоне 190 – 350 нм изменяется от 0,4 до 0,7, при этом значения для конкретной длины волны примерно совпадают, поэтому при дальнейших оценочных расчетах считаем ее одинаковой.

Остальные параметры фотоячеек приведены в таблице. Отметим, что параметры линейки БЛПП-4000 отличаются от приведенных ранее в работе [3], поскольку в статье был рассмотрен опытный экземпляр линейки БЛПП-4000, конструкция фотоячейки которого в дальнейшем изменилась.

Для современных линеек фотодетекторов преобразование количества накопленных фотоэлектронов в выходной сигнал достаточно линейно (нелинейность менее 1 %), поэтому для удобства этот сигнал можно представить в виде количества накопленных фотоэлектронов. Заметим, что значения выходного сигнала фотодетекторов в относительных единицах (отсчетах АЦП или процентах) всегда можно перевести в количество накопленных за время экспозиции фотоэлектронов. Коэффициент перевода равен полной зарядовой емкости фотоячейки в электронах, деленной на максимальный выходной сигнал в относительных единицах, например в отсчетах АЦП.

Рассмотрим, как влияют характеристики детектора на ОСШ при регистрации спектральных линий с постоянной во времени интенсивностью, которые характерны для интегрального спек-

Параметры линеек фотодетекторов

Параметр	БЛПП-2000	БЛПП-4000
h , мкм	1000	200
d , мкм	14	7
σ_{rd} , e^-	25	16
N_{fw} , e^-	200 000	80 000

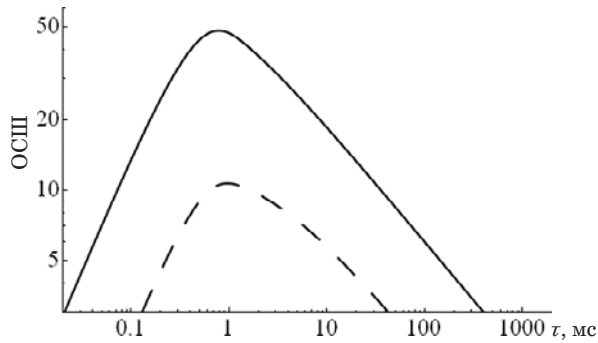


Рис. 2. Зависимость ОСШ от времени экспозиции при регистрации одной и той же вспышки линейкой БЛПП-2000 (сплошная линия) и БЛПП-4000 (пунктирная линия)

трального анализа. Из работы [3] следует, что количество накопленных фотоэлектронов за время экспозиции τ для спектральной линии, имеющей гауссово распределение интенсивности вдоль горизонтальной оси детектора с максимумом, приходящимся на середину фотоячейки, определяется как

$$n_{int, \max} = J_L h k \tau \operatorname{Erf}\left(\frac{d}{\lambda_{HM} \sqrt{Ln2}}\right), \quad (1)$$

где J_L — интенсивность потока фотонов для спектральной линии на единицу высоты фотоячейки [фотон/мкм/мс]; h — высота фотоячейки; d — ширина фотоячейки; λ_{HM} — ширина спектральной линии на полувысоте; $\operatorname{Erf}(x)$ — функция ошибок. При ширине фотоячейки, меньшей ширины изображения спектральной линии в фокальной плоскости, выражение (1) можно упростить до вида

$$n_{int, \max} \approx E_L S k \tau, \quad (2)$$

где E_L — освещенность фотоячейки [фотон/мкм²/мс]; центр которой совпадает с центром изображения спектральной линии в фокальной плоскости; S — площадь фотоячейки.

Тогда ОСШ для линий с постоянной во времени интенсивностью будет иметь вид

$$SNR_{int} \approx \frac{E_L S k \tau}{\sqrt{(E_{bk} S k + i_{dk}) \tau + \sigma_{rd}^2}}, \quad (3)$$

где E_{bk} — освещенность фотоячейки фоновым излучением; i_{dk} — темновой ток фотоячейки [электрон/мс].

Рассмотрим предельные случаи, которые следуют из уравнения (3). Для случая, когда дробов

вой шум детектора много меньше шума чтения, ОСШ линеек БЛПП-2000 и БЛПП-4000 соотносятся как

$$\frac{SNR_{2000}}{SNR_{4000}} = \frac{S_{2000} \sigma_{rd, 4000}}{S_{4000} \sigma_{rd, 2000}} \approx 6,4. \quad (4)$$

Данное отношение является пределом при регистрации с минимальным временем экспозиции (например, в САЭС) или при регистрации спектральных линий в условиях крайне низкой интенсивности спектрального фона (например, при проведении анализа с использованием спектральных комплексов «Гранд-СВЧ» [10] и «Гранд-ИСП» [11]).

Другой предельный случай — дробовые шумы много больше шума чтения детектора, тогда выражение приобретает вид

$$\frac{SNR_{2000}}{SNR_{4000}} = \sqrt{\frac{S_{2000}}{S_{4000}}} \approx 3,1. \quad (5)$$

В частности, это имеет место в длинноволновой области дуговых атомно-эмиссионных спектров (интегральный анализ), а также при проведении атомно-абсорбционного спектрального анализа с источником непрерывного спектра (например, с помощью спектрального комплекса «Гранд-ААС»).

Рассмотрим, как влияют характеристики детектора на ОСШ регистрируемых вспышек в сцинтилляционном анализе. Исходя из работы [3] и считая, что распределение падающего излучения по длине волны имеет форму функции Гаусса с максимумом, приходящимся на центр фотоячейки, а максимум распределения по времени, имеющего также форму функции Гаусса, приходится на начало одного накопления и конец другого (наихудший случай), получаем

$$SNR_{sc} = \frac{J_{SC} h k}{2 \sqrt{(E_{bk} S k + i_{dk}) \tau + \sigma_{rd}^2}} \times \operatorname{Erf}\left(\frac{d}{\lambda_{HM} \sqrt{Ln2}}\right) \operatorname{Erf}\left(\frac{\tau}{t_{HM} \sqrt{Ln2}}\right), \quad (6)$$

где J_{SC} — интенсивность потока фотонов от всей вспышки на единицу высоты фотоячейки; t_{HM} — продолжительность вспышки (ширина вспышки на полувысоте).

Полученные из уравнения (6) зависимости ОСШ от времени экспозиции для вспышки

продолжительностью 1 мс при освещенности, создаваемой фоновым излучением $E_{bk} = 0,15$ фотон/мкм²/мс, приведены на рис. 2.

Видно, что при оптимальном времени экспозиции значение ОСШ детектора БЛПП-2000 превосходит значение БЛПП-4000 приблизительно в пять раз.

Стоит отметить, что значение освещенности фотоячейки фоновым излучением (E_{bk}) вблизи спектральной линии золота Au I 267,595 нм при типовых условиях возбуждения с помощью установки «Поток» [7] зависит от типа анализируемой пробы и меняется в пределах от 0,08 до 0,5 фотон/мкм²/мс, при этом преимущество БЛПП-2000 перед БЛПП-4000 будет составлять 4 – 5,3 раза и в пределе будет стремиться к значению, определяемому выражением (4).

Таким образом, линейка БЛПП-4000, обладающая в два раза большей плотностью фотоячеек относительно БЛПП-2000, позволяет создавать спектральные приборы со вдвое большим спектральным разрешением, при этом пределы обнаружения теоретически должны снизиться приблизительно в три раза для интегрального анализа и в пять раз — для сцинтилляционного. Ожидается, что применение анализатора МАЭС на базе линейки БЛПП-4000 в составе спектрометра «Гранд» будет обеспечивать то же спектральное разрешение, что и оснащенный БЛПП-2000 спектрометр «Гранд-1500», при этом «Гранд» будет иметь более низкие пределы обнаружения, поскольку «Гранд-1500» уступает ему по светосиле в 5 – 20 раз [6].

Таким образом, созданы быстродействующие анализаторы МАЭС для спектрометров «Гранд» с 14 линейками фотодетекторов БЛПП-2000 с минимальным временем экспозиции 0,9 мс, а также с 14 линейками БЛПП-4000 и минимальным временем экспозиции 1,7 мс. Согласно теоретической оценке преимущество в пределах обнаружения БЛПП-2000 перед БЛПП-4000 должно составлять около трех раз в интегральном анализе и около пяти раз — в сцинтилляционном.

Разработанные анализаторы на базе БЛПП-2000 будут использоваться в спектральных комплексах «Гранд Поток» при проведении сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа природных порошковых проб; в спектральных комплексах «Гранд-СВЧ» и «Гранд-ИСП» — для решения задач, где необходимо добиться минимальных пределов обнаружения при регистрации линии с низким уровнем спектрального фона, а также в спектральных комплексах «Гранд-ААС» — при атомно-абсорбционном ана-

лизе с использованием источника непрерывного спектра.

Ожидается, что спектрометр «Гранд» с линейками БЛПП-4000 будет обладать спектральным разрешением спектрометра «Гранд-1500» с линейками БЛПП-2000 при более низких пределах обнаружения в САЭС.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Зарубин И. А.** Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 15 – 20.
2. **Селюнин Д. О., Бабин С. А., Лабусов В. А.** Высокоскоростные анализаторы МАЭС с интерфейсом Gigabit Ethernet / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 39 – 43.
3. **Бабин С. А., Лабусов В. А.** Оценка оптимальных параметров многоэлементных твердотельных детекторов для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа / Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 1. С. 40 – 49.
4. **Бабин С. А., Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Дзюба А. А.** Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 108 – 113.
5. **Бабин С. А., Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Дзюба А. А.** Анализаторы МАЭС для спектрометра «Гранд» с улучшенными характеристиками в области 258 – 269 нм / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 105 – 107.
6. **Дзюба А. А., Лабусов В. А., Васильева И. Е. и др.** Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических пробах / Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 1. С. 6 – 15.
7. **Дзюба А. А., Лабусов В. А., Васильева И. Е., Шабанова Е. В.** Светосила и спектральное разрешение спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 101 – 105.
8. **Гаранин В. Г., Рашенко В. В.** Программируемые генераторы для возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 54 – 58.
9. **Дзюба А. А., Лабусов В. А., Бабин С. А.** Оптимизация базовой экспозиции твердотельного детектора излучения в сцинтилляционном атомно-эмиссионном спектральном анализе / Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 1. С. 6 – 12.
10. **Пелипасов О. В., Лабусов В. А., Пустьмаков А. Н. и др.** Комплекс «Гранд-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа растворов / Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 155 – 160.
11. **Пелипасов О. В., Лохтин Р. А., Лабусов В. А., Пелевина Н. Г.** Аналитические возможности спектрометра «Гранд» при анализе растворов с использованием индуктивно-связанной плазмы / Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 161 – 164.

REFERENCES

1. **Labusov V. A., Garanin V. G., Zarubin I. A.** New Spectral Systems based on MAES Analyzers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 15 – 20 [in Russian].
2. **Selyunin D. O., Babin S. A., Labusov V. A.** High-speed MAES analyzers with Gigabit Ethernet interface / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 39 – 43 [in Russian].
3. **Babin S. A., Labusov V. A.** Estimation of the optimal parameters of multi-element solid-state detectors for atomic emission spectral scintillation analysis / Analit. Kontrol'. 2014. Vol. 18. N 1. P. 40 – 49 [in Russian].

4. **Babin S. A., Labusov V. A., Selyunin D. O., Dzyuba A. A.** BLPP-2000 array based high-speed multichannel analyzers of atomic emission spectra / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 108 – 113 [in Russian].
5. **Babin S. A., Labusov V. A., Selyunin D. O., Dzyuba A. A.** MAES Analyzers for a Grand spectrometer with improved performance in the range 258 – 269 nm / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 105 – 107 [in Russian].
6. **Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasil'eva I. E.** Analytical capabilities of "Grand-Potok" spectral system for the scintillation determination of gold and silver in geological samples / *Analit. Kontrol'*. 2017. Vol. 21. N 1. P. 6 – 15 [in Russian].
7. **Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasil'eva I. E., Shabanova E. V.** Luminosity and spectral resolution of "Grand", "Grand-1500", and STE-1 spectrometers / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 101 – 105 [in Russian].
8. **Garanin V. G., Rashchenko V. V.** "Thunderball" programmable generators for atomic emission spectra excitation / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 54 – 58 [in Russian].
9. **Dzyuba A. A., Labusov V. A., Babin S. A.** Basic exposure time optimization of a solid-state radiation detector in scintillation atomic emission spectrometry / *Analit. Kontrol'*. 2015. Vol. 19. N 1. P. 6 – 12 [in Russian].
10. **Pelipasov O. V., Labusov V. A., Put'makov A. N., et al.** "Grand-UHF" complex for atomic emission analysis of solutions / *Proc. of XVI International symposium "The MAES analyzers application in industry"*, Novosibirsk, 2018. P. 155 – 160 [in Russian].
11. **Pelipasov O. V., Lokhtin R. A., Labusov V. A., Pelevina N. G.** Analytical capabilities of the "Grand" spectrometer in the solutions analysis using inductively coupled plasma / *Proc. of XVI International symposium "The MAES analyzers application in industry"*, Novosibirsk, 2018. P. 161 – 164 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-103-111

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АТОМНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА «АТОМ»

© Виктор Геннадьевич Гаранин¹, Олег Александрович Неклюдов¹,
Дмитрий Владимирович Петроченко¹, Захар Владимирович
Семёнов^{1,2}, Степан Владимирович Панкратов^{1,2},
Павел Владимирович Ващенко^{1,2}

¹ ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: oleg@vmk.ru

² Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

*Статья поступила 17 октября 2018 г. Поступила после доработки 28 октября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Программное обеспечение «Атом» входит в состав спектральных комплексов для атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа производства компании «ВМК-Оптоэлектроника». Мотивом совершенствования программы являются разработка новых и улучшение существующих спектральных приборов, появление новых математических методов и алгоритмов обработки спектральной информации, а также пожелания пользователей приборов. Цель статьи — ознакомление специалистов с наиболее заметными изменениями в программе «Атом» за период 2017 – 2018 гг. Создана 64-битная версия программы «Атом», позволившая снять ограничение на объем регистрируемых последовательностей спектров и существенно ускорить их обработку за счет распараллеливания вычислений по ядрам процессора, что важно, например, в сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии. Для реализации метода атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией и источником непрерывного спектра для одновременного определения элементов разработаны инструменты «Автоматический дозатор» и «Абсорбционный спектрометр», а также реализован способ линеаризации градуировочной зависимости в широком диапазоне концентраций, предложенный Д. А. Кацковым. Добавлена возможность спектрофотометрического определения веществ в растворах их смесей. Разработаны инструменты «Сканер штрихкодов» и «Автоматический запуск измерений» для ускорения и автоматизации анализа. Программа дополнена набором полезных функций, предназначенных для разработки аналитических методик и программ анализа.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия; атомно-абсорбционная спектрометрия; спектрофотометрия; одновременный многоэлементный анализ; многоканальные детекторы; анализатор МАЭС; программное обеспечение.

“ATOM” SOFTWARE FOR ATOMIC SPECTRAL ANALYSIS

© Viktor G. Garanin¹, Oleg A. Neklyudov¹, Dmitry V. Petrochenko¹,
Zakhar V. Semenov^{1,2}, Stepan V. Pankratov^{1,2}, Pavel V. Vashchenko^{1,2}

¹ “VMK-Optoelektronika”, Novosibirsk, Russia; e-mail: oleg@vmk.ru

² Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.

Received October 17, 2018. Revised October 28, 2018. Accepted November 25, 2018.

“Atom” software is used in integrated spectral devices for atomic emission and atomic absorption analysis produced by “VMK-Optoelektronika”. Development of the new spectral instruments and upgrading of existing devices, birth of new mathematical methods and algorithms for processing spectral information, as well as user stories motivate and promote improvement of the software. This paper presents the main developments and most noticeable changes in “Atom” software for the period 2017 – 2018. The developed 64-bit version of “Atom” software removed the limitation on the amount of recorded sequences of spectra and significantly speeded up their processing by parallelizing the calculations on the processor cores (rather important step, for example, in scintillation atomic emission spectrometry). To implement continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry for simultaneous multi-element analysis, we have developed the “Automatic Dispenser” and “Absorption Spectrometer” tools and have implemented the method proposed by D.A. Katskov to linearize calibration dependences in a wide range of concentrations. The possibility of spectrophotometric determination of substances in the solutions of their mixtures has been also implemented. The “Barcode Scanner” and the “Automatic Start of Measurement” tools

have been developed to speed up and automate the analysis procedure. The software is supplemented with a set of useful functions designed for further development of analytical methods and programs of analysis.

Keywords: atomic emission spectrometry; atomic absorption spectrometry; spectrophotometry; simultaneous multi-element analysis; multichannel detectors; MAES analyzer; software.

Программное обеспечение «Атом» [1] (ПО «Атом»), работающее в операционной системе Microsoft Windows версий «XP», «Vista», 7, 8 или 10, входит в состав аналитического спектрального оборудования производства компании «ВМК-Оптоэлектроника». Внешний вид главного окна ПО «Атом» представлен на рис. 1.

«Атом» предоставляет аналитику широкий набор универсальных и специализированных инструментов, выполняет все необходимые операции для получения результатов, позволяя с высокой эффективностью проводить как рутинный, так и нестандартный анализ.

Основные задачи, решаемые ПО «Атом»:

измерение интенсивности в спектре, управление всеми компонентами аналитического прибора;

отслеживание и стабилизация параметров прибора: калибровка по длинам волн, уровень

темнового сигнала, поток газа, уровень вакуума и т.д.;

реализация различных методик анализа: количественный, качественный, полуквантитативный;

статистическая обработка результатов: вывод средних значений, среднеквадратичных отклонений, доверительных интервалов, размахов, медиан, контроль сходимости и воспроизводимости по заданным нормативным значениям;

возможность изменения параметров вычислений, в том числе списка аналитических линий, расчет скорректированных результатов анализа без необходимости проведения повторного анализа проб;

получение графиков зависимости интенсивности линий от времени, снижение пределов обнаружения за счет учета фракционного поступления элементов в плазму разряда;

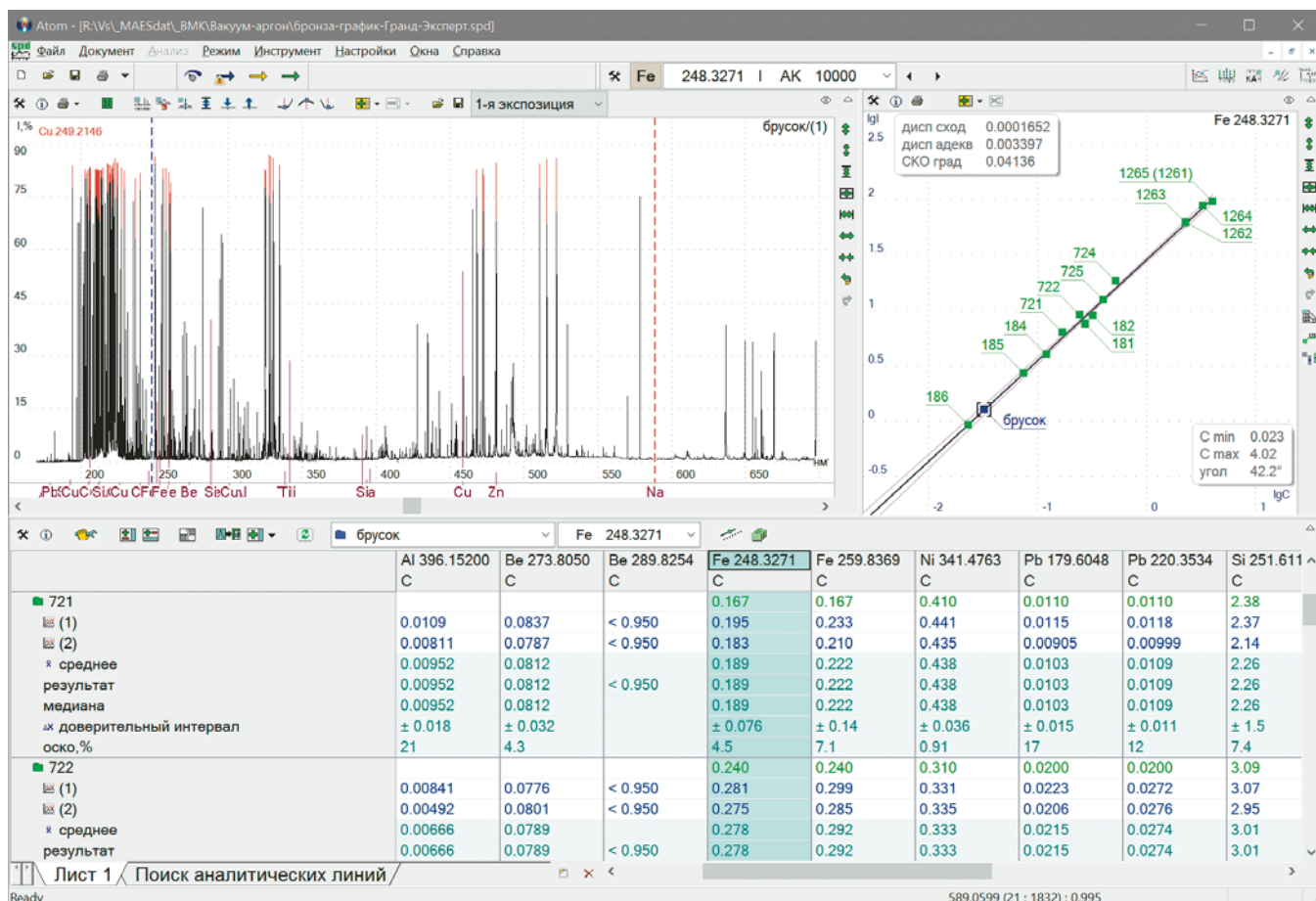


Рис. 1. Внешний вид главного окна программы «Атом»

вывод спектров, градуировочных графиков, результатов анализа на экран и на печать;

ведение различных баз данных: спектральных линий, состава сплавов, стандартных образцов, нормативных и метрологических характеристик аналитических методик;

экспорт результатов анализа и отчетов в другие программы, передача в базы данных предприятия.

Программа постоянно развивается: учитываются пожелания инженеров и аналитиков, совершенствуются существующие и разрабатываются новые спектральные аналитические приборы, улучшаются математические методы и алгоритмы обработки спектральной информации. ПО «Атом» разрабатывается с применением передовых информационных технологий.

Далее описаны основные изменения в программе «Атом» за период 2017 – 2018 гг.

64-битная версия программы «Атом». В сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии [2], атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией [3, 5, 7, 8] и при определении неметаллических включений методом искровой атомно-эмиссионной спектрометрии [9] регистрируют последовательности спектров в широком спектральном диапазоне с разрешением по длине волны 0,01 нм и по времени — 1 мс при полном времени измерения до десятков секунд. Это приводит к значительному увеличению объемов спектральных данных. На этапе разработки методики размер файла программы анализа может достигать двух десятков Гбайт. 32-битная программа «Атом» теоретически ограничена объемом в 2 Гбайт, а на практике — значением около 1,2 Гбайт, что не позволяло работать с последовательностями спектров с высоким разрешением по времени и по длине волны. 64-битная версия ПО «Атом» ограничена только ресурсами компьютерного оборудования, так как способна работать с объемами памяти до 16 Эбайт (16 млн Тбайт).

В процессе разработки 64-битной версии ПО «Атом» был создан единый исходный код программы, из которого, применяя различные версии стандартных библиотек и настроек компилятора, в результате трансляции в бинарный исполняемый код получается либо 32-битная версия программы, либо 64-битная, либо 32-битная для Windows XP. Проведены длительное тестирование, отладка, поиск и исправление ошибок, которые неизбежно возникают при столь масштабных изменениях.

Для упрощения этапа отладки в программу были внесены специализированные инструменты — трассировка диагностических сообщений (рис. 2) и перехват исключительных ситуаций с

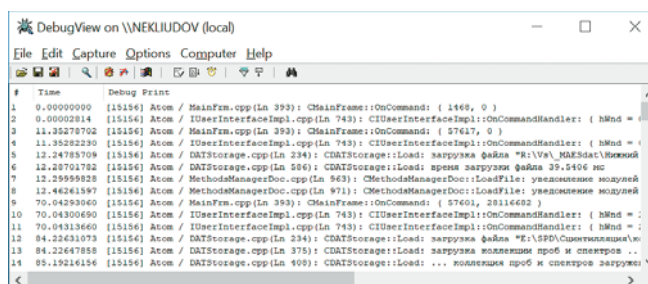


Рис. 2. Окно с диагностическими сообщениями программы «Атом»

сохранением снимка состояния программы. При возникновении критической ошибки программа перед завершением работы выводит сообщение и сохраняет специальный файл `crashdump.dmp`, с помощью которого разработчик может воспроизвести состояние программы и определить причину проблемы.

Увеличение объемов информации влечет за собой увеличение количества времени, требуемого на ее обработку. Учитывая нелинейный характер многих алгоритмов — наиболее характерна степенная зависимость количества операций от размера входных данных, длительность вычисления результатов по всей таблице анализа для больших файлов могла достигать нескольких десятков минут. Существенно ускорить операцию удалось за счет разработки специальной версии алгоритма, допускающей параллельное (одновременное) вычисление результатов для разных ячеек таблицы анализа на разных вычислительных блоках (ядрах) процессора. Таким образом, на типичном четырехядерном компьютере ускорение составляет 3 – 4 раза. Решение легко масштабируется, и если такого ускорения будет недостаточно, то возможно использование более мощного современного компьютера — например, с 8 или 16 вычислительными ядрами: при этом кратно уменьшается количество времени, затрачиваемого на выполнение операций.

Спектрофотометрия. В программу добавлена возможность проведения анализа спектрофотометрическим методом. Метод основан на регистрации спектров поглощения жидкостей или твердых тел (рис. 3).

Связь между концентрацией вещества и измеренной величиной поглощения (оптической плотностью) описывается с помощью основного закона светопоглощения — объединенного закона Бугера – Ламберта – Бера [4]

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} C l, \quad (1)$$

где A_{λ} — оптическая плотность раствора; ε_{λ} — молярный коэффициент светопоглощения; C —

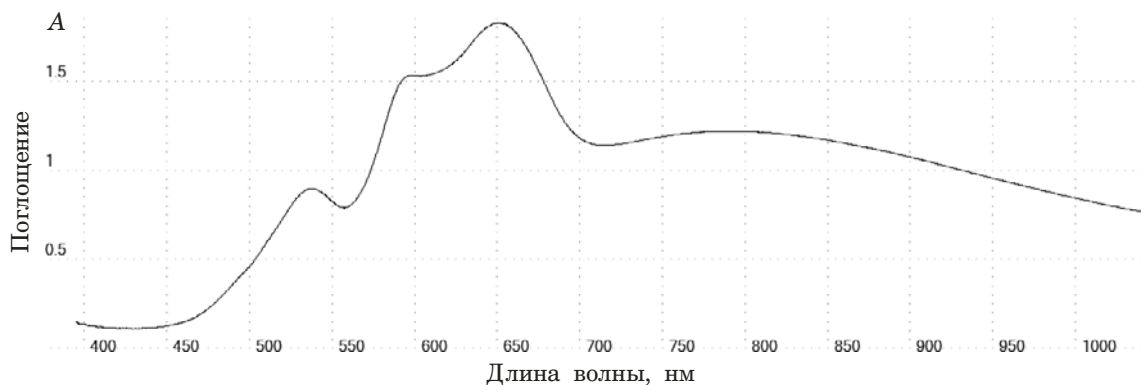


Рис. 3. Спектр поглощения светофильтра СС8

концентрация поглощающего вещества; l — толщина слоя раствора.

Если раствор содержит несколько светопоглощающих компонентов, то его оптическая плотность будет равна сумме парциальных оптических плотностей всех содержащихся в растворе светопоглощающих компонентов — «правило аддитивности» [4]

$$A_{\lambda} = l \sum_{i=1}^n \varepsilon_{\lambda} C_i. \quad (2)$$

Пример спектра двухкомпонентной системы приведен на рис. 4.

Применение выражения (2) ко всем заданным длинам волн λ (точкам измерения интенсивности) приводит нас к модели множественной линейной регрессии с переопределенной системой линейных алгебраических уравнений, для решения которой применяется метод наименьших квадратов специального вида. Решением являются содержания всех заданных компонентов (веществ) в исследуемом многокомпонентном растворе.

Для проведения спектрофотометрического анализа в программе «Атом» необходимо в общих настройках анализа указать метод «спектрофотометрия». После этого с помощью кнопки  («желтая стрелка») регистрируют опорный спектр (спектр лампы), который необходим для измерения поглощения вещества в единицах оптической плотности. В таблицу анализа следует внести длины волн, соответствующие наиболее характерным полосам поглощения определяемых веществ. Для каждой длины волны нужно задать область спектра, которая будет использоваться для вычислений, также можно указать весь диапазон спектра. Затем регистрируют спектры чистых компонентов (в растворителе) и заносят их в таблицу анализа с указанием концентрации. По этим спектрам программа вычислит молярные коэффициенты поглощения каждого вещества. Для анализа исследуемой многокомпонентной смеси необходимо зарегистрировать ее спектр и занести его в таблицу анализа. Программа методом множественной линейной регрессии рассчитает коэффициенты при линейном разложении спектра на спектры чистых ве-

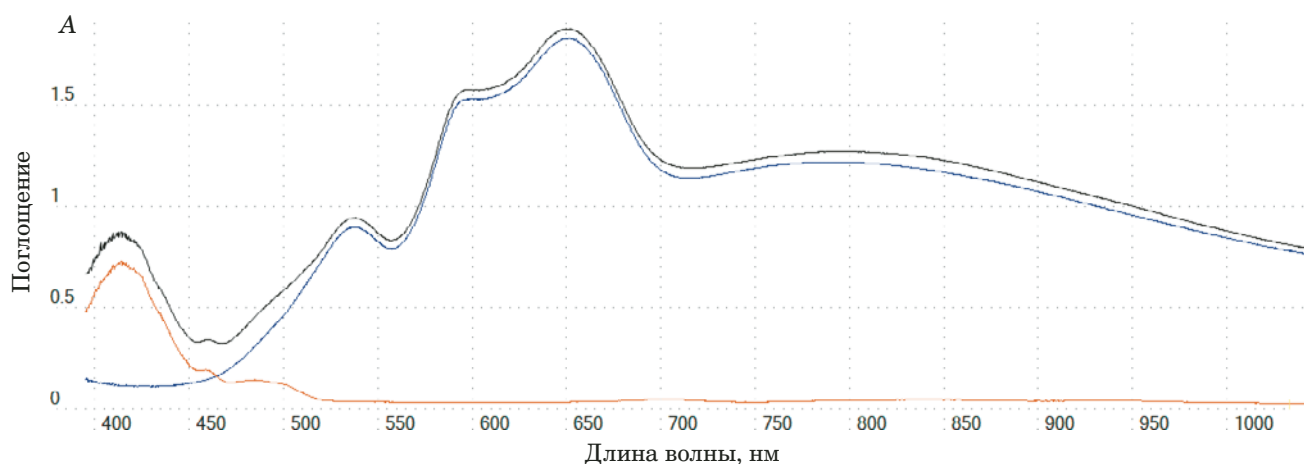


Рис. 4. Спектры поглощения: светофильтра ЖС19 (оранжевый), СС8 (синий) и суммарный спектр двух светофильтров (черный)

	Al 706.364 C	Fe 971.1188 C	Cu 500.98 C	Ag 418.548 C
■ сс8+нс7				
■ (1)	1.01	0.956	0.000125	2.14e-6
■ среднее	1.01	0.956	< 0.0100	< 0.0100
■ пс5+сс8				
■ (1)	1.01	< 0.0100	1.02	8.82e-6
■ среднее	1.01		1.02	< 0.0100
■ жс19+сс8				
■ (1)	1.01	< 0.0100	< 0.0100	1.09
■ среднее	1.01			1.09

Рис. 5. Пример вычисления содержаний спектрофотометрическим методом

ществ и выведет результат в таблице анализа. Результаты модельного эксперимента приведены на рис. 5. Подробное описание доступно в «Руководстве по спектрофотометрическому методу анализа в программе «Атом».

Метод Кацкова. Дальнейшее развитие получил метод атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения с источником непрерывного спектра [3, 7, 8]. Программа дополнена возможностью линеаризации градуировочной зависимости в широком диапазоне концентраций способом, предложенным Д. А. Кацковым. При измерении поглощения на длине волны заданной атомной линии наблюдаются заметные искажения формы линии поглощения при достаточно высоких значениях концентрации элемента (рис. 6). Это с неизбежностью приводит к занижению значения поглощения и искривлению градуировочной зависимости. В работе [5] описана предполагаемая природа таких искажений и

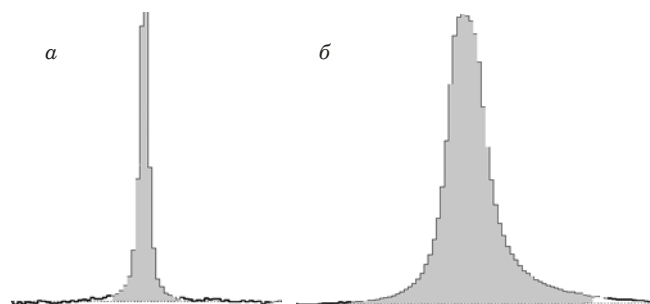


Рис. 6. Форма линии поглощения при низких (а) и высоких (б) содержаниях определяемого элемента

предложен способ коррекции уже измеренных значений поглощения

$$S_t^* = S_t - 0,5 \left[S_t - \frac{(S_t + C_1)^2}{4C_1} \right] [1 + \text{Sign}(S_t - C_1)], \quad (3)$$

где S_t — значение поглощения в момент времени t ; C_1 — параметр метода. Коррекции подверга-

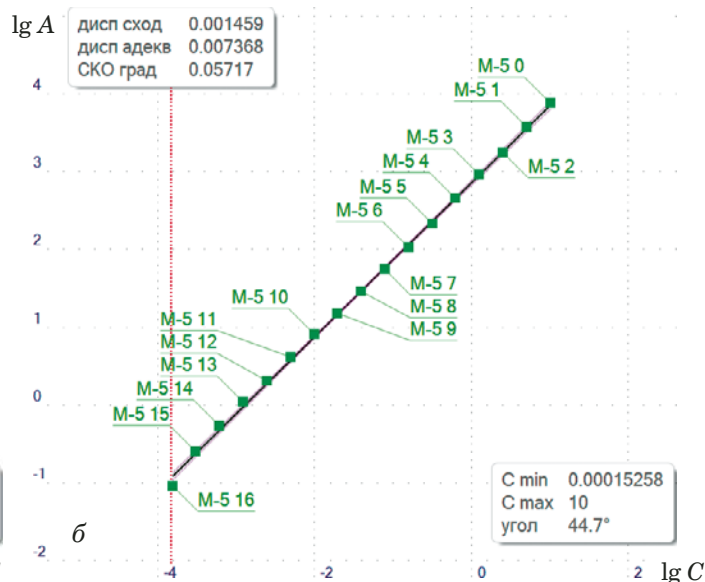
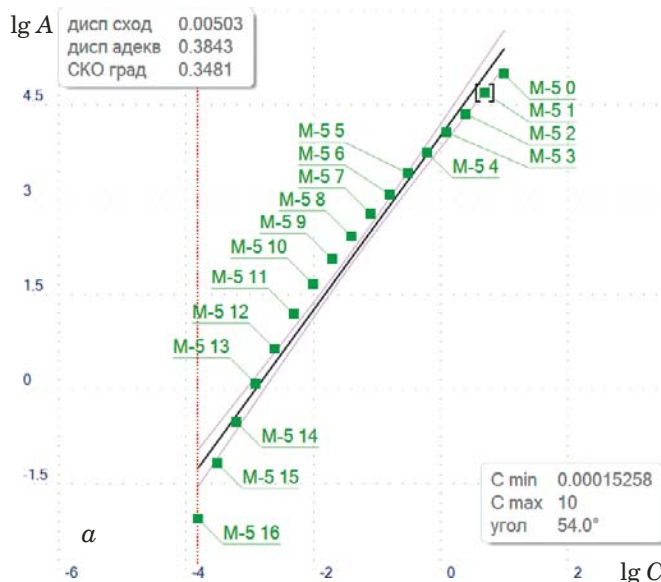


Рис. 7. Градуировочная зависимость для атомно-абсорбционного определения серебра по линии 328,068 нм: а — до коррекции; б — после коррекции методом Кацкова

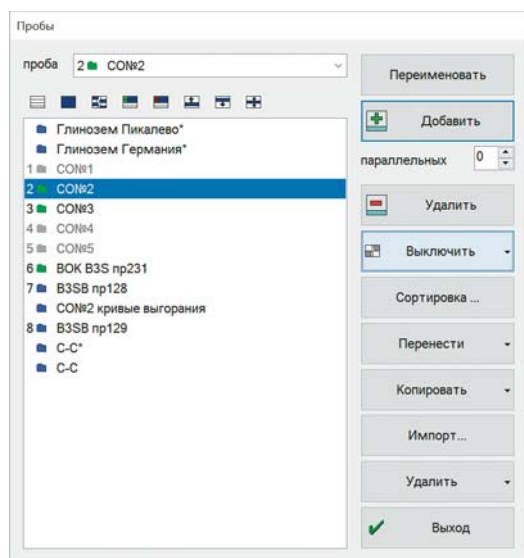


Рис. 8. Диалог «Пробы» и кнопка «Выключить»

ется каждая точка графика зависимости интенсивности от времени экспозиции. На рис. 7 приведены градуировочные зависимости до и после коррекции.

«Выключение» множества проб или спектров позволяет исключить из расчетов некоторые результаты измерений. Обычно для выполнения этой операции достаточно окна «Таблица анализа» и соответствующего пункта контекстного меню. Но иногда требуется исключить из расчета сразу большое количество измерений, например все параллельные определения для всех образцов сравнения, что может оказаться трудоемкой операцией для достаточно большой таблицы. Новая кнопка «Выключить...» в диалоге «Пробы» (рис. 8) позволяет выполнить это действие максимально эффективно для любого количества проб. Кроме того, ранее при исключении/включении строк таблицы целиком «забывалось», какие ячейки в таблице анализа, расположенные на этой строке, были исключены индивидуально. Теперь такая ситуация исключена.

Копирование спектральных линий между таблицами анализа разных файлов. Такая задача часто возникает при формировании новой программы анализа на основе одной или нескольких уже существующих. Для выполнения этой процедуры необходимо открыть несколько файлов и с помощью диалога «Столбцы» выбрать в списке одну или несколько спектральных линий, затем нажать «Копировать» (рис. 9) с указанием файла, в который нужно скопировать данные.

Подбор линии сравнения в окне «Настройки анализа». Появилась функция, помогающая подобрать линию сравнения из числа уже вне-

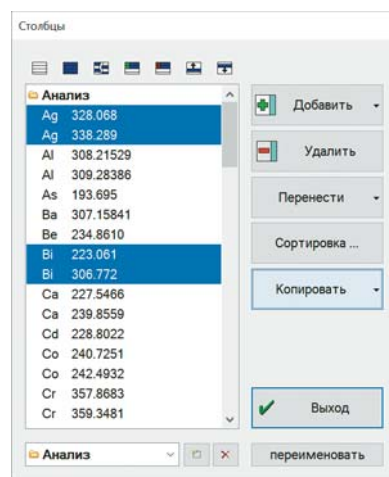


Рис. 9. Диалог «Столбцы» и кнопка «Копировать»

сенных в таблицу анализа линий. Если во вкладке «Линия сравнения» настроек анализа указать элемент, спектральные линии которого следует использовать в качестве линий сравнения (рис. 10), затем нажать «Подобрать», то программа вычислит и выведет характеристики построенных с использованием соответствующих линий сравнения градуировочных зависимостей — угол, дисперсию адекватности и СКО градуировки. Ориентируясь на эти значения, можно выбрать линию, например, с наименьшим значением СКО.

Дополнительная информация на основе XML. Дальнейшее развитие получили средства работы с дополнительной информацией на основе XML (рис. 11). С помощью специально разработанного языка были описаны поля дополнительной информации, что позволило выводить названия полей и единиц измерения в удобном для пользователя виде. Любые поля информации могут быть выведены в таблице анализа, что дает возможность наблюдать значения этих полей в зависимости от номера измерения или от времени. Кроме того, поля, имеющие числовые значения, могут быть выведены в виде графика-среза по таблице анализа. Было существенно увеличено количество полей дополнительной информации: добавлены значения датчиков МАЭС до и после измерения, полная информация о работе автоматической коррекции калибровки по длинам волн и многое другое.

Автоматический запуск измерений. Инструмент «Автоматический запуск измерений» предназначен для непрерывного, с заданным интервалом времени, измерения интенсивности в спектре и занесения в таблицу анализа с возможностью разбиения на серии по пробам (рис. 12). Этот инструмент необходим для осуществления непрерывного контроля технологического про-

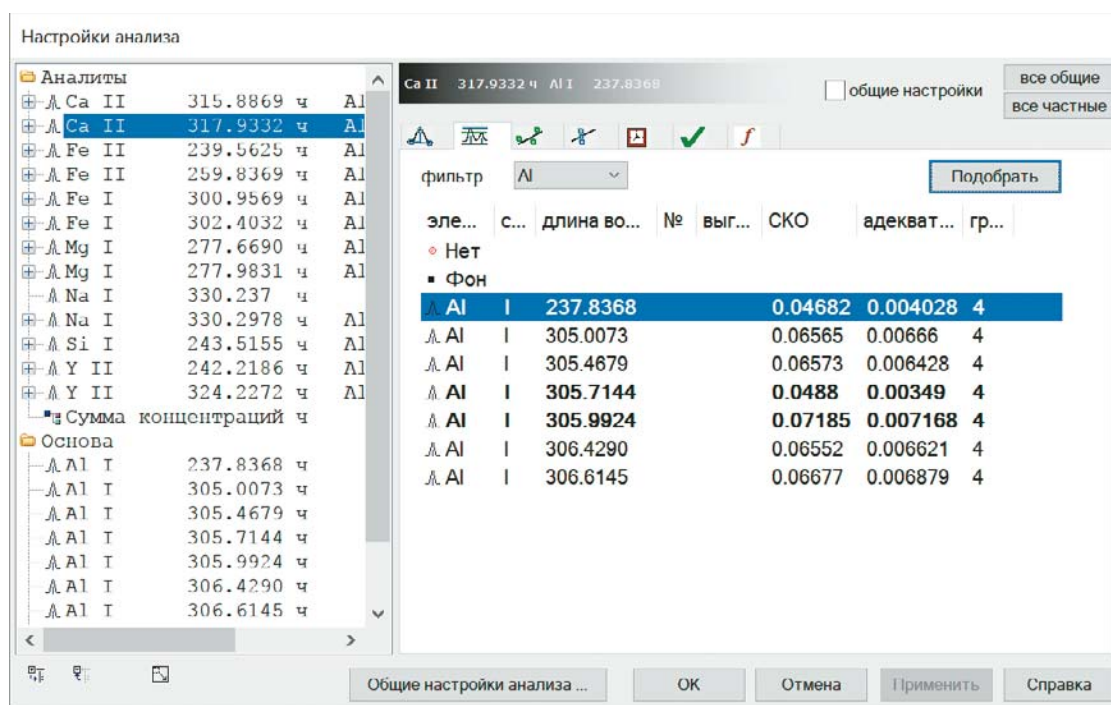


Рис. 10. Окно выбора линии сравнения и кнопка «Подобрать»

	Pb 182.144		Время измерения	Зашкал	Т основ...
	I	C			
■ VSM0-5 50A_200Гц_500мкс		0.00272			
■ (1)	4.648	0.00186	22.02.2006 10:30	2158	24.375
■ (2)	5.586	0.00224	22.02.2006 10:34	2175	24.375
■ (3)	5.982	0.00241	22.02.2006 10:35	2261	24.375
результат		0.00217			
оско, %	13	13			
■ VSM0-6 50A_200Гц_500мкс		0.00810			
■ (1)	19.39	0.00792	22.02.2006 10:44	2301	24.500
■ (2)	19.70	0.00804	22.02.2006 10:50	2315	24.563
результат		0.00798			
оско, %	1.1	1.1			0.18
■ VSM0-7 50A_200Гц_500мкс		0.00351			
■ (1)	8.632	0.00349	22.02.2006 10:56	2377	24.563
■ (2)	8.444	0.00341	22.02.2006 11:01	2356	24.625

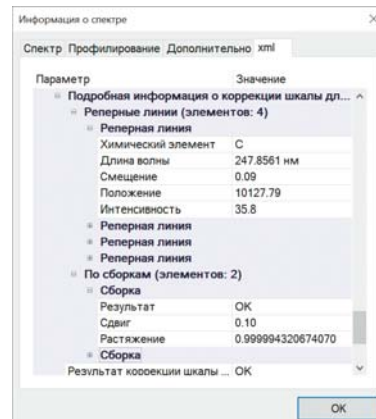
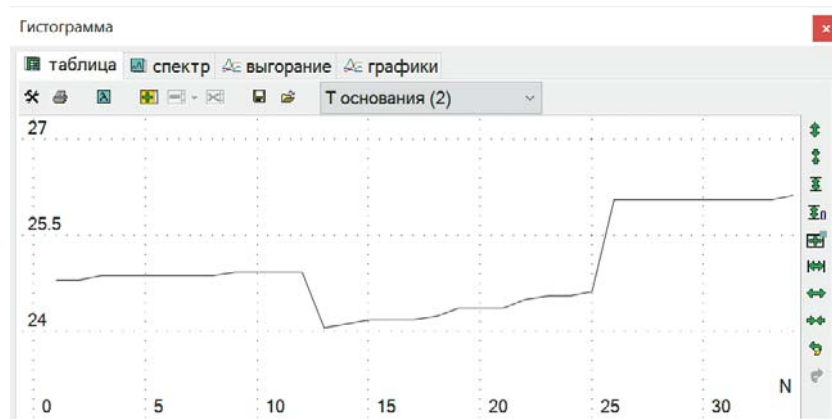
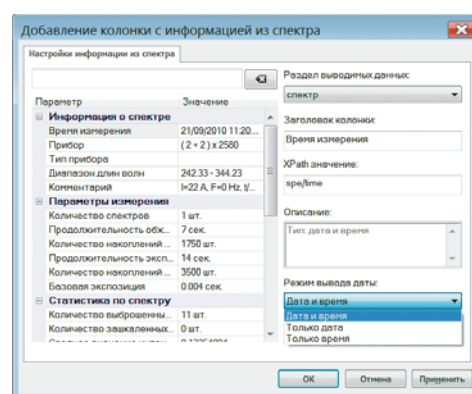


Рис. 11. Различные представления дополнительной информации в программе «Атом»

цесса на предприятии с помощью спектрального прибора. Результаты определения заданных химических элементов доступны в режиме реального времени как в числовом, так и в графическом

виде (зависимость содержания от времени). Возможен экспорт результатов в базу данных предприятия или в любую другую информационную систему.

Сканер штрихкодов. Инструмент «Сканер штрихкодов» позволяет с помощью ручного сканера штрихкода вводить в программу идентификатор пробы и запускать измерение (рис. 13). Маркировка проб с помощью штриховых или QR-кодов упрощает процедуру проведения анализа, сокращает вероятность человеческих ошибок и уменьшает количество времени, требуемого для выполнения операции.

Абсорбционный спектрометр. Компьютерное управление процессом измерения с использованием атомно-абсорбционного спектрометра осуществляется с помощью модуля «Абсорбци-

онный спектрометр», основное окно которого показано на рис. 14. Подробное описание приведено в статье [6].

Автодозатор. Для управления устройством автоматического отбора, дозирования и подачи жидких проб разработан модуль «Автоматический дозатор», позволяющий автоматизировать процедуру измерения и занесения результатов в таблицу анализа программы «Атом» для большого количества проб (рис. 15). Подробное описание приведено в статье [6].

Таким образом, создана 64-битная версия программы «Атом», позволившая снять ограничение на объем регистрируемых последовательностей спектров и существенно ускорить их обработку, что особенно важно в сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии, атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермиче-

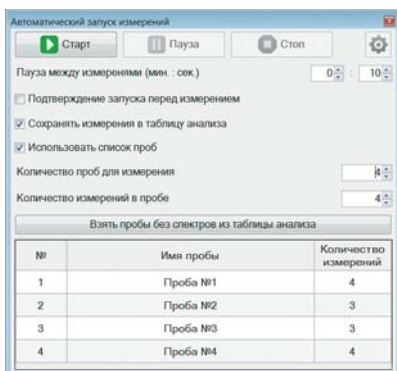


Рис. 12. Инструмент «Автоматический запуск измерений»

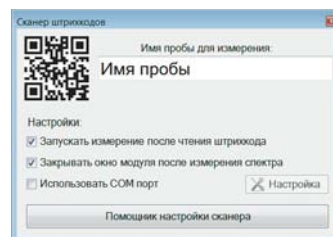


Рис. 13. Окно инструмента «Сканер штрихкодов»

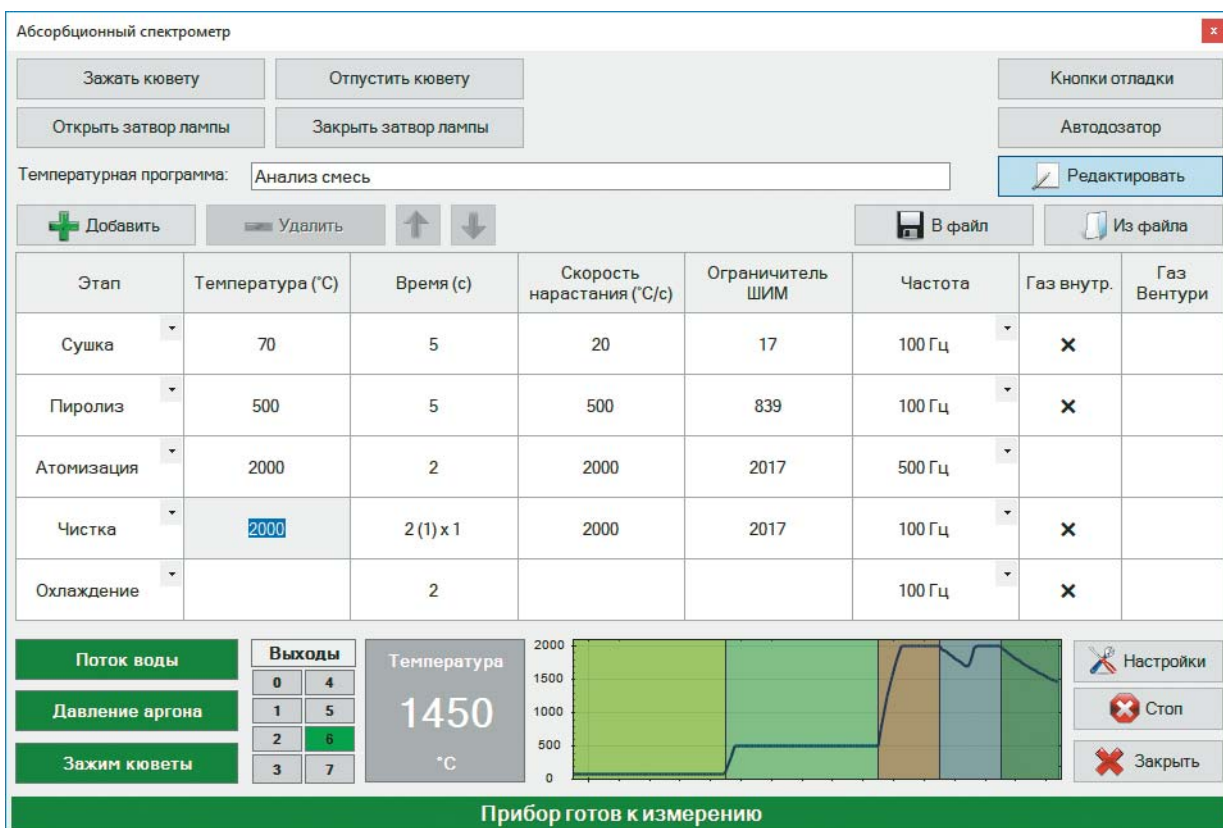


Рис. 14. Окно модуля управления «Абсорбционный спектрометр»

ской атомизацией и при определении неметаллических включений методом искровой атомно-эмиссионной спектроскопии.

В программу добавлена возможность определения веществ в растворах их смесей спектрофотометрическим методом; реализован способ линеаризации градуировочной зависимости для метода атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра; разработаны новые инструменты: «Сканер штрихкодов», «Автоматический запуск измерений», «Автоматический дозатор» и «Абсорбционный спектрометр». Программа также дополнена рядом полезных функций для облегчения работы пользователей программы: исключение из расчета ряда проб или спектров, копирование спектральных линий между таблицами анализа разных файлов, подбор линии сравнения в окне «Настройки анализа» и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Программа «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 121 – 127.
2. 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.
3. Болдова С. С., Путмаков А. Н., Лабузов В. А. и др. О создании прибора для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа на основе спектрометра с высокой дисперсией и источника непрерывного спектра / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 148 – 153.
4. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1986. — 432 с.
5. Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range / Spectrochim. Acta. Part B. 2012. Vol. 71 – 72. P. 14 – 23.
6. Семенов З. В., Болдова С. С., Лабузов В. А., Селюнин Д. О. Программные модули для управления атомно-абсорбционным спектрометром и автоматическим дозатором / Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 205 – 210.
7. Болдова С. С., Лабузов В. А., Бокк Д. Н. Оценка аналитических возможностей атомно-абсорбционных спектрометров высокого и низкого спектрального разрешения с источником непрерывного спектра / Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 140 – 149.
8. Лабузов В. А., Болдова С. С., Селюнин Д. О. и др. Атомно-абсорбционные спектрометры с источником непрерывного спектра и анализатором МАЭС для одновременного многоэлементного анализа / Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 7 – 14.

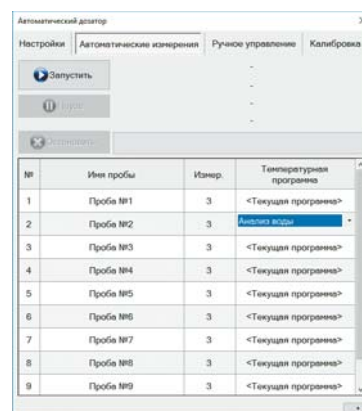


Рис. 15. Окно модуля управления «Автоматический дозатор»

9. Бокк Д. Н., Лабузов В. А., Зарубин И. А. Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 92 – 97.

REFERENCES

1. Garanin V. G., Nekludov O. A., Petrochenko D. V., et al. Software for Atomic Emission Spectral Analysis. "Atom" Software / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 121 – 127 [in Russian].
2. 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 / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 24 – 33 [in Russian].
3. Boldova S. S., Put'makov A. N., Labusov V. A., et al. On the Development of a Device for Simultaneous Multi-Element Atomic Absorption Spectral Analysis Based on a High-Dispersion Spectrometer and a continuous spectrum source / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 148 – 153.
4. Bulatov M. I., Kalinkin I. P. A practical guide to photometric methods of analysis (5th ed.). — Leningrad: Khimiya, 1986. — 432 p. [in Russian].
5. Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range / Spectrochim. Acta. Part B. 2012. Vol. 71 – 72. P. 14 – 23.
6. Semenov Z. V., Boldova S. S., Labusov V. A., Selyunin D. O. Software modules for control of atomic absorption spectrometer and automatic dispenser / Proc. of the XVI Int. symposium "Application of MAES analyzers in industry", Novosibirsk, 2018. P. 205 – 210 [in Russian].
7. Boldova S. S., Labusov V. A., Bock D. N. Evaluation of analytical capabilities of atomic absorption spectrometers of high and low spectral resolution with a source of continuous spectrum / Proc. of the XVI Int. symposium "Application of MAES analyzers in industry", Novosibirsk, 2018. P. 140 – 149 [in Russian].
8. Labusov V. A., Boldova S. S., Selyunin D. O., et al. Atomic absorption spectrometers with a continuous spectrum source and a MAES analyzer for simultaneous multi-element analysis / Proc. of the XVI Int. symposium "Application of MAES analyzers in industry", Novosibirsk, 2018. P. 7 – 14 [in Russian].
9. Bock D. N., Labusov V. A., Zarubin I. A. Determination of Non-Metallic Inclusions in Metal Alloys by Spark Optical Emission Spectrometry / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 92 – 97 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-112-116

РАСШИРЕНИЕ ДИАПАЗОНА ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛИНИЙ С САМОПОГЛОЩЕНИЕМ

© Павел Владимирович Ващенко^{1,2}, Владимир Александрович Лабусов^{1,2,3}, Виктор Геннадьевич Гаранин²,
Антон Валерьевич Борисов^{1,2}

¹ Институт автоматизации и электротехники СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: vaschenko@vmk.ru

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

³ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

*Статья поступила 17 октября 2018 г. Поступила после доработки 27 октября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

В атомно-эмиссионном спектральном анализе при использовании дуговых источников излучения ширина спектральной линии, как правило, много меньше аппаратной функции спектрального прибора. Таким образом, контур спектральной линии определяется аппаратной функцией прибора и может быть аппроксимирован, например, функцией Фойгта. Однако при анализе стандартных образцов с широким диапазоном концентраций элементов нередко возникает проблема самопоглощения, из-за которой приходится менять аналитическую линию, что не всегда возможно. В данной работе предлагается модифицировать функцию Фойгта путем добавления множителя, описывающего самопоглощение, по аналогии с законом Бугера – Ламберта. Возможность применения предлагаемой функции оценили при анализе стандартных образцов горных пород, руд и песчаников с использованием спектрального комплекса «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС и линейками фотодетекторов БЛПП-2000: удалось увеличить рабочий диапазон градуировочных графиков для определения меди по линиям 327,3954 и 324,7532 нм, свинца по линии 287,3311 нм, никеля по линии 305,0818 нм и молибдена по линии 313,2594 нм на 1 – 3 порядка величины.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия; линейный фотодетектор; форма контура линии; самопоглощение.

EXPANSION OF THE ANALYTE CONCENTRATION RANGE USING SELF-ABSORPTION LINES

© Pavel V. Vashchenko^{1,2}, Vladimir A. Labusov^{1,2,3},
Viktor G. Garanin², Anton V. Borisov^{1,2}

¹ Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia; e-mail: vaschenko@vmk.ru

² “VMK-Optoelektronika”, Novosibirsk, Russia.

³ Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia.

Received October 17, 2018. Revised October 27, 2018. Accepted November 25, 2018.

The width of a spectral line in atomic emission spectral analysis with arc radiation sources is, as a rule, much smaller than the hardware function of the spectral device. Thus, the spectral line shape is determined by the hardware function of the spectral device and can be approximated, for example, by the Voigt function. However, when analyzing standard samples with a wide range of element concentrations, the problem of self-absorption often occurs, due to which the analytical line has to be changed, which is not always possible. We propose to modify the Voigt function by adding a factor that describes self-absorption, by analogy with the Bouguer-Lambert law. The possibility of using the proposed function was evaluated in analysis of standard samples of rocks, ores and sandstones on a Grand-Potok spectral system with a MAES analyzer and BLPP-2000 linear photodetector arrays. The use of proposed approximating function is shown to provide an increase in the working range of the calibration curves of Cu 327.3954 nm, Cu 324.7532 nm, Pb 287.3311 nm, Ni 305.0818 nm, and Mo 313.2594 nm by 1 – 3 orders of magnitude.

Keywords: atomic emission spectrometry; linear photodetector; line shape; self-absorption.

В атомно-эмиссионном спектральном анализе содержание элемента в исследуемой пробе определяют путем измерения интенсивности его аналитической линии. Зависимость интенсивности от концентрации описывается эмпирической формулой Ломакина – Шайбе

$$I = aC^b, \quad (1)$$

где I — интенсивность линии; C — концентрация элемента в пробе; a — параметр, определяемый условиями возбуждения и испарения пробы, и b — коэффициент самопоглощения, зависящий от концентрации. Для аналитических линий в широком диапазоне концентраций элемента коэффициент b , как правило, является константой, а градуировочная зависимость линейна. Но с ростом концентрации элемента в пробе возни-

кает отклонение от линейности за счет самопоглощения, что приводит к необходимости выбора другой аналитической линии.

В данной работе в целях расширения диапазона определяемых концентраций элементов предложено аппроксимировать спектральную линию модифицированной функцией Фойгта.

Функция аппроксимации. В атомно-эмиссионном спектральном анализе при использовании дуговых источников излучения ширина спектральной линии много меньше аппаратной функции спектрального прибора. Таким образом, форма контура зарегистрированной линейкой фотодетекторов спектральной линии определяется аппаратной функцией прибора и апертурными характеристиками фотоячеек линейки. Для аппроксимации контура линии предложено исполь-

Список используемых стандартных образцов

Номер по реестру	Индекс СО	Тип СО	Аттестованное или рекомендованное содержание Cu, % масс.
—	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 0	Гранит	0,0003
—	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 1	Гранит	0,0006
—	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 2	Гранит	0,0013
—	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 3	Гранит	0,0033
ГСО 4322–88	ДВГ	Гранит грейзенизированный	0,004
ГСО 8670–2005	СГД-2а	Эссекситовое габбро	0,00580
—	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 4	Гранит	0,01
—	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 5	Гранит	0,03
ГСО 8076–94		Песчаник	0,036
ГСО 8488–2003	СО-24	Руда золото-серебряная	0,047
ГСО 5912–91		Хвосты отвальные руды медно-молибденовой	0,062
ГСО 6585–93		Руда золотосодержащая	0,064
ГСО 7025–93		Руда молибденовая	0,077
—	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 6	Гранит	0,1
ГСО 8077–94		Песчаник медистый	0,11
ГСО 5909–91		Руда медно-молибденовая	0,264
—	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 7	Гранит	0,3
ГСО 8078–94		Руда полиметаллическая	0,38
ГСО 8079–94		Руда полиметаллическая	0,73
ГСО 8779–2006	СО-33	Руда полиметаллическая	0,88
—	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 8	Гранит	1
ГСО 9976–2011	Р35	Руда сульфидная медная типа МВ	1,65
ГСО 5910–91		Черновой молибденовый концентрат руды медно-молибденовой	4,22
ГСО 6277–91		Свинцовый концентрат	5,02
ОСО 202 – 90	РСП-1	Руда сульфидная полиметаллическая	10,3
ГСО 5913–91		Хвосты селективной флотации руды медно-молибденовой	11,77
ГСО 2891–84		Концентрат медный	40,4

зовать функцию Фойгта, записанную в следующем виде [1]:

$$F = (1 - r)G + rL, \quad (2)$$

$$G = \frac{I}{\sigma} \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{\sigma^2} \right], \quad (3)$$

$$L = \frac{2I/\pi\sigma}{1 + 4(\lambda - \lambda_0)^2/\sigma^2}, \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{2\sigma_0}{1 + e^{\alpha(x-x_0)}}, \quad (5)$$

где r — доля Лоренца; I — интенсивность, σ_0 — ширина; α — асимметрия; λ_0 — положение ли-

нии. Данная функция хорошо аппроксимирует аппаратную функцию большинства спектральных приборов и использует вместо свертки полу- сумму, что существенно снижает время вычислений без потери точности аппроксимации.

Однако с ростом концентрации ширина спектральной линии становится сравнима с аппаратной функцией, что приводит к уширению линии, уплощению вершины ее контура и, с дальнейшим ростом концентрации, — появлению провала. Предлагается модифицировать функцию (2) путем добавления множителя по аналогии с законом Бугера – Ламберта:

$$F' = F10^{-L'}, \quad (6)$$

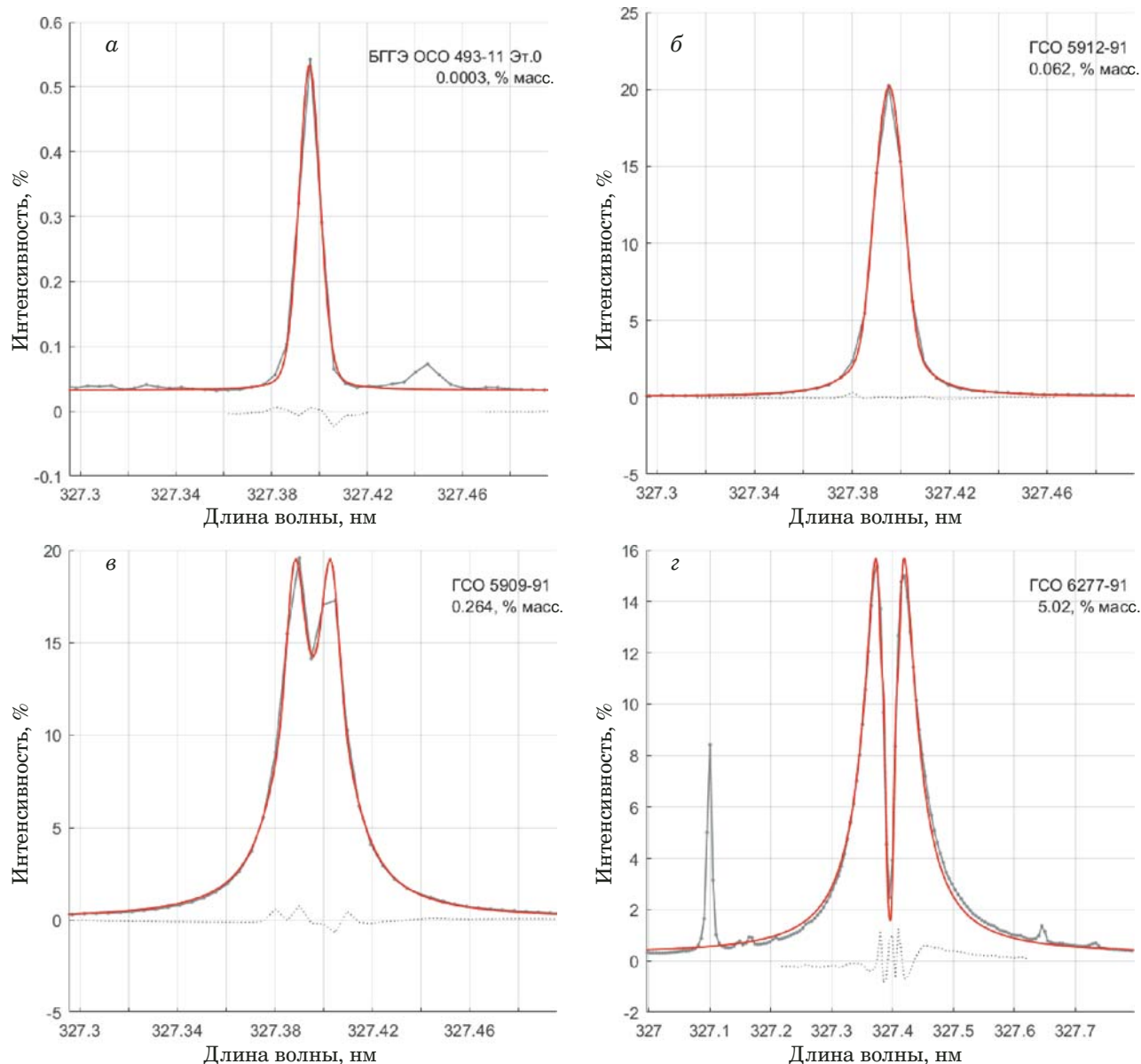


Рис. 1. Участок спектра в окрестности линии Cu 327,3954 нм при различных содержаниях меди: а — 0,0003; б — 0,062; в — 0,264; г — 5,02 % масс. (спектр отмечен серым цветом, рассчитанная форма линии — красным, пунктирной линией изображено их отклонение)

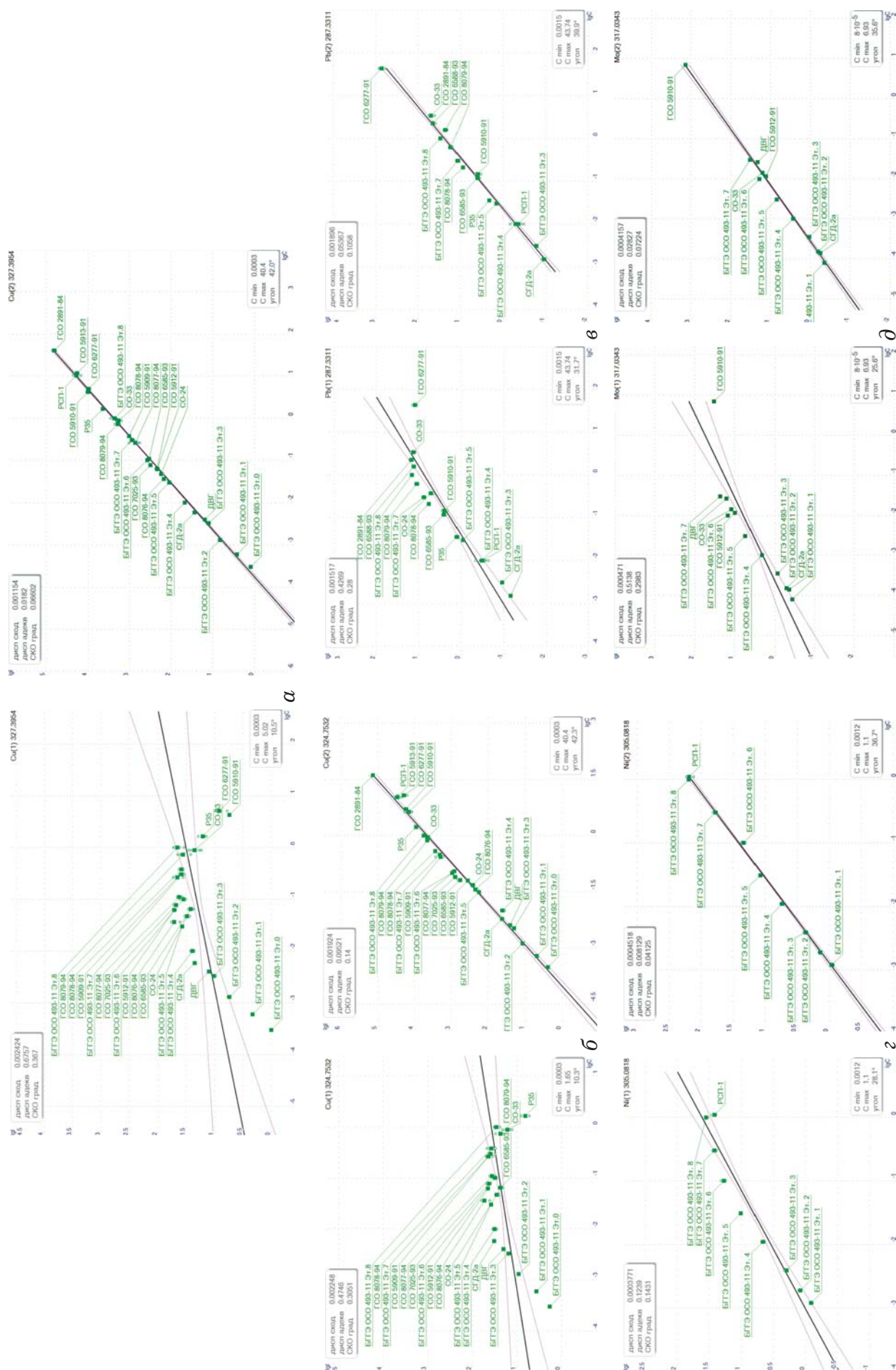


Рис. 2. Градуировочные графики для определения меди по линии 327,3954 нм (а) и 324,7532 нм (б), свинца по линии 305,0818 нм (г) и молибдена по линии 317,0343 нм (д): слева — рассчитанные интегрированием по трем фототочкамблизи максимума линии, справа — рассчитанные путем аппроксимации контура линии модифицированной функцией Фойгта

$$L' = \frac{2I'/\pi\sigma'}{1 + 4(\lambda_i - \lambda'_0)^2/\sigma'^2}, \quad (7)$$

где L' — функция Лоренца с интенсивностью I' , положением λ'_0 и шириной σ' .

Эксперимент. Возможность применения предлагаемой функции аппроксимации линии оценили с использованием спектрального комплекса «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС [2] и линейками фотодетекторов БЛПП-2000. Спектры регистрировали при оптимальном режиме работы установки «Поток» [3]: дуга переменного непрерывного тока ± 22 А с частотой 100 Гц; обжиг электродов — 30 А в течение 2 с. Навеску исследуемого образца массой 150 мг равномерно рассыпали на транспортере и подавали в дуговой разряд со скоростью 13 мм/с. Интегральный спектр регистрировали в течение 16,5 с при времени базовой экспозиции 5 мс. В таблице в порядке возрастания содержания Cu указаны использованные для градуировки комплекса стандартные образцы (СО) горных пород, руд и песчаников.

На рис. 1 для примера изображены спектры в окрестности линии Cu 327,3954 нм, зарегистрированные при разных концентрациях меди, и соответствующие функции аппроксимации, рассчитанные методом наименьших квадратов (МНК). Видно, что уже при содержании меди 0,062 % масс. (рис. 1, б) спектральная линия уширяется, а при содержаниях выше 0,264 % масс. (рис. 1, в) хорошо заметно самопоглощение. На рис. 2, а приведены градуировочные графики, построенные по интегральным спектрам СО: интенсивность рассчитывали интегрированием по трем фотоячейкам вблизи максимума линии (слева) и путем аппроксимации контура линии модифицированной функцией Фойгта (справа). Расчет интенсивности путем аппроксимации контура линии позволил расширить диапазон определяемых концентраций на три порядка величины (угол наклона графика составил 42°, СКО градуировки — 0,066).

В зарегистрированных спектрах СО, кроме рассмотренной линии Cu 327,3954 нм, было об-

наруженно еще несколько линий с самопоглощением: Cu 324,7532 нм, Pb 287,3311 нм, Ni 305,0818 нм и Mo 313,2594 нм, для которых также удалось увеличить диапазон определяемых концентраций на 1–3 порядка величины (см. рис. 2, б–д).

Таким образом, предложена модифицированная функция Фойгта для аппроксимации контура спектральной линии с самопоглощением. В зарегистрированных спектрах стандартных образцов горных пород, руд и песчаников с ее помощью удалось увеличить диапазон определяемых содержаний меди, свинца, никеля и молибдена по таким линиям на 1–3 порядка величины.

Планируется продолжение работы в целях определения интенсивности самопоглощенных спектральных линий на фоне мешающих, а также внедрение предложенной формы контура линии в программное обеспечение «Атом».

ЛИТЕРАТУРА

1. Stancik A. L., Brauns E. B. A simple asymmetric lineshape for fitting infrared absorption spectra / *Vibr. Spectrosc.* 2008. Vol. 47. P. 66 – 69.
2. Лабусов В. А., Пут'маков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
3. Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Васильева И. Е. Дуговой скintилляционный 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.

REFERENCES

1. Stancik A. L., Brauns E. B. A simple asymmetric lineshape for fitting infrared absorption spectra / *Vibr. Spectrosc.* 2008. Vol. 47. P. 66 – 69.
2. Labusov V. A., Put'makov A. N., Zarubin I. A., Garannin V. G. New Multichannel Optical Spectrometers Based on MAES Analyzers / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 7 – 13 [in Russian].
3. 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 / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 24 – 33 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-117-121

ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЛОГАБАРИТНЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ С ДИФРАКЦИОННЫМИ РЕШЕТКАМИ РАЗНЫХ ТИПОВ

© Игорь Александрович Зарубин^{1,2,3}, Владимир Александрович Лабусов^{1,2,3}, Сергей Александрович Бабин^{1,3}

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

² Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

³ ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: zarubin@vmk.ru

Статья поступила 25 сентября 2018 г. Поступила после доработки 20 октября 2018 г. Принята к публикации 25 ноября 2018 г.

Современные малогабаритные спектрометры построены в основном по схеме Черни – Тернера с плоской дифракционной решеткой, а для получения максимальной светосилы в ущерб разрешению — по схеме с вогнутой дифракционной решеткой с плоским полем. В таких спектрометрах спектр регистрирует линейка фотодетекторов. Цель работы — информирование специалистов о характеристиках разработанных авторами малогабаритных спектрометров, отличающихся использованием для регистрации спектров бескорпусных линеек фотодетекторов, что исключает переотражение излучения от покровного стекла линеек и снижает уровень фонового излучения, а также герметичностью корпусов спектрометров для повышения срока их службы. Приведены параметры модификаций спектрометра, построенного по схеме Черни – Тернера, основные достоинства которого — низкий уровень рассеянного света внутри прибора и одинаковое спектральное разрешение во всем рабочем диапазоне. Рабочее относительное отверстие в схеме Черни – Тернера ограничено aberrациями значением $1/6$. С большим относительным отверстием позволяет работать схема с плоским полем. По такой схеме разработаны три модификации спектрометра, дано описание их основных параметров. Приведены результаты экспериментального сравнения светосилы и спектрального разрешения спектрометров с разными оптическими схемами. Представлены примеры использования разработанных спектрометров. Приборы, построенные по схеме Черни – Тернера, используют в атомно-эмиссионном и атомно-абсорбционном спектральном анализе, а также в спектрофотометрии для регистрации спектров поглощения конденсированных сред. С помощью спектрометра с плоским полем регистрируют люминесценцию и спектры комбинационного рассеяния минералов. Разработанные малогабаритные спектрометры имеют рабочий спектральный диапазон от 190 до 1100 нм с возможностью регистрации участков спектра шириной от 70 до 1000 нм, наилучшее разрешение 0,1 нм и уровень фонового излучения менее 0,05 %, при этом минимальная регистрируемая оптическая плотность более 3. Спектрометры с плоским полем имеют повышенную светосилу благодаря большому относительному отверстию $1/2,1$.

Ключевые слова: спектрометр; атомно-эмиссионный анализ; схема Черни – Тернера; дифракционная решетка; спектральное разрешение; светосила; вогнутая дифракционная решетка с плоским полем; линейка фотодиодов.

CHARACTERISTICS OF COMPACT SPECTROMETERS WITH DIFFRACTION GRATINGS OF DIFFERENT TYPES

© Igor A. Zarubin^{1,2,3}, Vladimir A. Labusov^{1,2,3}, Sergey A. Babin^{1,3}

¹ Institute of Automation and Electrometry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.

² Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia.

³ “VMK-Optoelektronika”, Novosibirsk, Russia; e-mail: zarubin@vmk.ru

Received September 25, 2018. Revised October 20, 2018. Accepted November 25, 2018.

Modern small-sized spectrometers are designed mainly by Czerny – Turner scheme with a flat diffraction grating, and with the goal of the maximum aperture at the expense of resolution — by the scheme with a concave diffraction grating with a flat field. Spectrum registration in such spectrometers is carried out by linear photodiode array. The aim of the work is to inform professionals about the characteristics of the compact spectrometers developed by the authors. These spectrometers use unpackaged linear photodiode arrays for spectrum registration that eliminate the reflection of radiation from the cover glass of the photodiode array and reduce stray-light. The tightness of the spectrometer housing increases their service

Плоская дифракционная решетка	Нарезная					Голографическая	Нарезная	
Номер модификации	1	2	3	4	5	6	7	8
Частота штрихов, штр/мм	300	400	600	600	1200	1440	1500	1800
Направление угла блеска, нм	315	270	300	500	250	240	530	600
Рабочий порядок спектра	Первый							
Размер заштрихованной области, мм	15 × 15				12,7 × 12,7		15 × 15	
Рабочий спектральный диапазон, нм	190 – – 1100	190 – – 940	200 – – 670	390 – – 860	190 – – 430	190 – – 360	440 – – 600	470 – – 590
Спектральное разрешение, нм	1	0,7	0,4		0,25	0,17	0,2	0,1
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	30,9	24	14,4		7,8	7,2	5,3	4,3
Уровень рассеянного света, %	0,05							
Фокусное расстояние, мм	100							
Относительное отверстие	1:6				1:8		1:6	
Динамический диапазон	10 ⁴							

Как видно из табл. 1, относительное отверстие в спектрометре достигает значения 1:6. Его дальнейшее увеличение приводит к значительному ухудшению качества изображения входной щели как в меридиональной, так и в сагиттальной плоскостях. Спектральное разрешение ухудшается из-за комы и сферической aberrации, а ожидаемого увеличения светосилы спектрометра не происходит из-за астигматизма [7].

В целях создания спектрометра с большей светосилой для решения задач люминесценции и комбинационного рассеяния мы использовали схему с вогнутой решеткой с плоским полем. Как отмечалось выше, такие решетки позволяют работать с большим относительным отверстием без потери качества изображения входной щели. Было изготовлено три варианта с разными рабочими спектральными диапазонами. Основные параметры модификаций прибора приведены в табл. 2.

Было проведено экспериментальное сравнение светосилы и спектрального разрешения «Колибри-2» и спектрометров с вогнутыми решетками. Для этого регистрировали линейчатый спектр лампы с полым катодом ЛСП-6Э, включающий линии меди, цинка и неона. Излучение поступало в спектрометры по волоконно-оптическому кабелю с кварцевым световодом диаметром 1 мм. Спектры нормировали на коэффициент, учитывающий разную ширину входных щелей. Для определения светосилы спектрометров измеряли интенсивность отдельных спектральных линий в диапазоне 200 – 1000 нм. На рис. 1 приведено соотношение интенсивностей спектральных линий, зарегистрированных спектро-

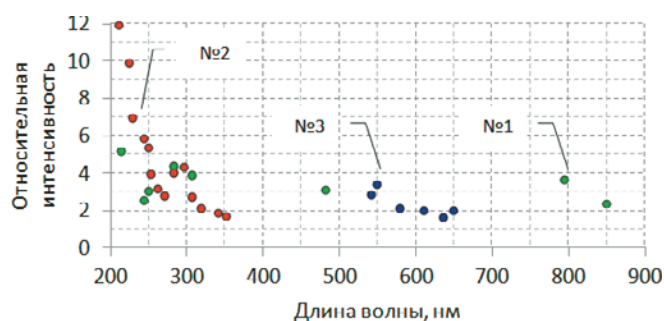


Рис. 1. Соотношение интенсивностей спектральных линий, зарегистрированных спектрометрами с вогнутой решеткой № 1, 2, 3 (см. табл. 2) и спектрометром «Колибри-2»

метрами с вогнутыми решетками и спектрометром «Колибри-2».

Из рис. 1 видно, что в случае спектрометров с вогнутыми решетками интенсивность зарегистрированного спектра значительно выше. Ожидаемое увеличение составляло примерно порядок величины, так как относительное отверстие в три раза больше. Меньшее увеличение, вероятно, связано с меньшей дифракционной эффективностью используемых вогнутых решеток, а в случае спектрометра № 2 также с тем, что в нем была закрыта половина площади решетки для получения приемлемого спектрального разрешения. При использовании полной апертуры этой решетки светосила спектрометра возрастает, однако спектральные линии существенно уширяются.

Для сравнения спектрального разрешения была построена зависимость ширины зарегистрированных спектральных линий на полувысоте от длины волны, которая показана на рис. 2.

Таблица 2. Основные параметры малогабаритных спектрометров с вогнутыми решетками с плоским полем

Характеристика	Модификация спектрометра		
	№ 1	№ 2	№ 3
Вогнутая дифракционная решетка	Голографическая		
Частота штрихов, штр/мм	385	436	1300
Рабочий порядок спектра	Первый		
Размер заштрихованной области, мм	Ø18	Ø47	Ø38
Радиус кривизны, мм	40	112	100
Рабочий спектральный диапазон, нм	300 – 900	190 – 400	530 – 700
Спектральное разрешение (при входной щели 50 мкм), нм	4	0,8	0,5
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	64	20	8,4
Относительное отверстие	1:2,1	1:2,3	1:2,9
Динамический диапазон	$6 \cdot 10^3$		
Интерфейс	Ethernet или USB	Ethernet	
Габариты, мм ³	63 × 68 × 44	170 × 130 × 90	
Вес, кг	0,4	1	

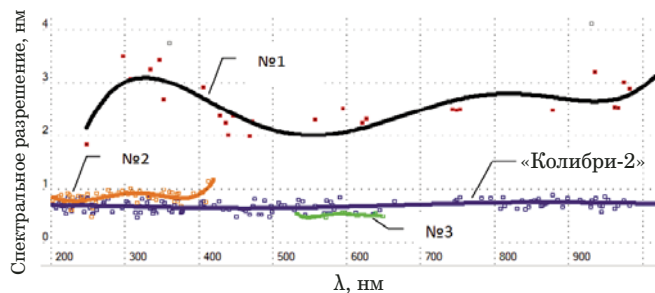


Рис. 2. Спектральное разрешение малогабаритных спектрометров

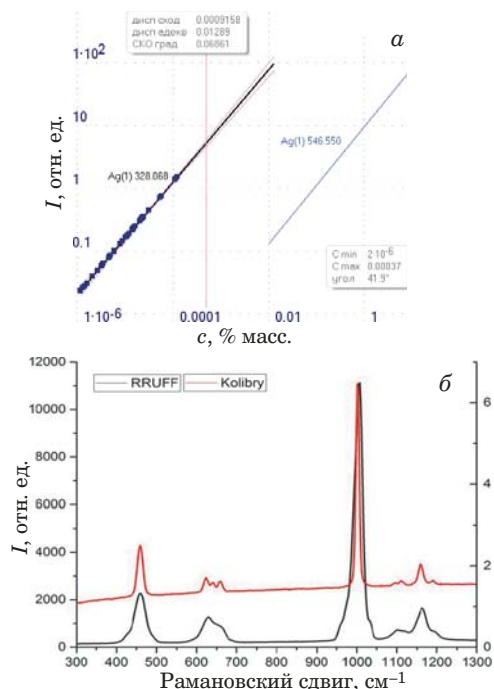


Рис. 3. Применение малогабаритных спектрометров: *а* — градуировочная зависимость для определения серебра по двум линиям; *б* — спектр комбинационного рассеяния минерала целестина

Спектральное разрешение «Колибри-2» приведено для решетки 300 штр/мм. Рис. 2 подтверждает основное достоинство спектрометров, построенных по схеме Черни – Тернера, а именно, одинаковое спектральное разрешение во всем рабочем диапазоне.

Применение спектрометров. С помощью представленных малогабаритных спектрометров можно регистрировать спектры эмиссии и абсорбции (поглощения). Например, спектрометр «Колибри-2» наиболее часто используют в атомно-эмиссионном анализе [3, 8]. С его помощью расширяют спектральный диапазон существующих спектральных комплексов, увеличивая количество определяемых элементов и расширяя диапазон их определяемых концентраций. Для примера на рис. 3, *а* приведена градуировочная

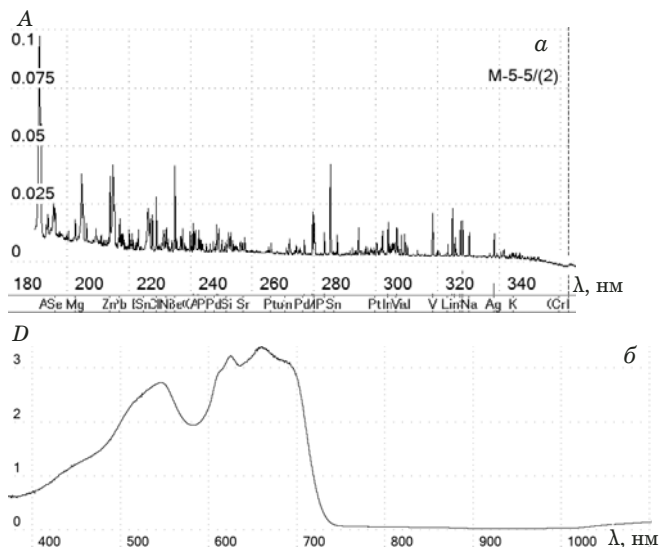


Рис. 4. Спектры поглощения: *а* — атомно-абсорбционный спектр многоэлементного раствора MECS-3 ICP-MS Perkin Elmer; *б* — комбинации цветных стекол PC8 и C3C20

зависимость для определения серебра: низкие концентрации определяют по аналитической линии Ag 328,068 нм, а высокие — по менее чувствительной линии Ag 546,55 нм, регистрируемой «Колибри-2». Таким образом, как видно из рис. 3, *а*, диапазон определяемых концентраций серебра составляет шесть порядков величины [9].

Спектрометры с вогнутой решеткой, обладая большей светосилой, находят применение в областях, где интенсивность излучения низкая — люминесценция и комбинационное рассеяние. Для примера на рис. 3, *б* приведен спектр комбинационного рассеяния минерала целестина SrSO_4 , возбужденный лазерным излучением с длиной волны 532 нм и зарегистрированный спектрометром № 3. Сравнение полученного спектра со спектром целестина из базы данных RRUFF [10] показывает возможность использования этого спектрометра для анализа минералов.

Как известно, спектры поглощения представляют собой зависимость оптической плотности от длины волны, являются индивидуальными характеристиками растворов веществ. Благодаря этому, используя закон Бугера – Ламберта – Бера, по данным спектрам определяют концентрацию поглощающего вещества. Программа «Атом» позволяет строить градуировочные зависимости оптической плотности от концентрации либо проводить спектрофотометрический анализ смеси окрашенных веществ, химически не взаимодействующих друг с другом. При этом в последнем случае необходимо дополнительно зарегистрировать спектры поглощения чистых компонентов, составляющих смесь, для определения

коэффициентов поглощения этих компонентов. Примеры спектров поглощения, зарегистрированных «Колибри-2», приведены на рис. 4: на рис. 4, а — спектр атомной абсорбции пробы многоэлементного раствора MECS-3 ICP-MS Perkin Elmer, полученный при пропускании излучения с непрерывным спектром через внутреннюю полость графитовой печи электротермического атомизатора, а на рис. 4, б — спектр поглощения комбинации цветных стекол СЗС20 и ПС8.

Таким образом, широкая номенклатура доступных дифракционных решеток позволяет изготавливать малогабаритные спектрометры со значительно различающимися характеристиками. Различие по светосиле и спектральному разрешению достигает порядка величины и более. Одновременно регистрируемый диапазон составляет от 70 до 1000 нм в интервале длин волн 190 – 1100 нм. Одновременно обеспечить высокие светосилу и разрешение в спектрометрах не позволяют элементы оптической схемы, поэтому схема Черни – Тернера и схема с вогнутой решеткой с плоским полем одинаково востребованы. Если важно иметь хорошее спектральное разрешение в широком диапазоне, например, в атомно-эмиссионном анализе, когда аналитические линии могут быть равномерно распределены по рабочему диапазону спектрометра и нужно зарегистрировать каждую, оптимальной является схема Черни – Тернера. Для спектров люминесценции или комбинационного рассеяния на первый план выходит возможность зарегистрировать излучение низкой интенсивности: в этом случае предпочтительнее спектрометр с вогнутой решеткой с плоским полем. При регистрации спектров поглощения часто возникает необходимость измерения оптической плотности растворов $D > 3$: для решения этой задачи целесообразно использовать спектрометр со схемой Черни – Тернера, в котором уровень фонового излучения минимален и составляет менее 0,05 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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. 2. С. 12 – 21.
2. Tang Ming, Fan Xianguang, Wang, Xin, et al. General study of asymmetrical crossed Czerny-Turner spectrometer / Appl. Optics. 2015. Vol. 54. N 33. P. 9966 – 9975.
3. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Саушкин М. С. и др. Многоканальный спектрометр «Колибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочно-земельных металлов методом пламенной фотометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спецвыпуск. С. 35 – 39.
4. Белокопытов А. А., Лукин А. В., Максакова Л. А. и др. Светосильные вогнутые голограммные дифракционные решетки с плоским полем для малогабаритных спектрометров / Голография. Наука и практика Сб. трудов 12-й Международной конференции «ГолоЭкспо-2015». — Казань, 12 – 15 октября 2015 г.
5. Palmer C. Diffraction Grating Handbook (7th Ed.). — New York: Newport Corporation, 2014. — 265 p.
6. Qian Zhou, Xinghui Li, Kai Ni, et al. Holographic fabrication of large-constant concave gratings for wide-range flat-field spectrometers with the addition of a concave lens / Opt. Express. 2016. Vol. 24. N 2. P. 732 – 738.
7. Пейсахсон И. В. Оптика спектральных приборов. Изд. 2-е, доп. и перераб. — Л.: Машиностроение, 1975. — 312 с.
8. Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Бурумов И. Д., Селюнин Д. О. Спектрометр «Павлин» для атомно-эмиссионного спектрального анализа с атомизацией в пламени / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 105 – 108.
9. Зарубин И. А. Возможности малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном спектральном анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 114 – 117.
10. Estrada C. F. Changing the science of mineralogy: The use of Raman spectroscopy in mineral identification and the RRUFF project / Outcrop: Newsletter of the Rocky Mountain Association of Geologists. 2007. Vol. 55. P. 1 – 8.

REFERENCES

1. Labusov V. A. Devices and Systems for Atomic Emission Spectroscopy Produced by “VMK-Optoelektronika” / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 12 – 21 [in Russian].
2. Tang Ming, Fan Xianguang, Wang, Xin, et al. General study of asymmetrical crossed Czerny-Turner spectrometer / Appl. Optics. 2015. Vol. 54. N 33. P. 9966 – 9975.
3. Labusov V. A., Put'makov A. N., Saushkin M. S., et al. Multichannel Kolibri-2 spectrometer and its use for simultaneous determination of alkaline and alkaline-earth metals by the method of flame photometry / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special Issue. P. 35 – 39 [in Russian].
4. Belokopytov A. A., Lukin A. V., Maksakova L. A., et al. Fast concave holographic flat-field gratings for small-sized spectrometers / Holography. Science and practice. Collection of papers of the 12th Int. Conf. “GoloExpo-2015”, 12 – 15 October 2015, Kazan, Russia [in Russian].
5. Palmer C. Diffraction Grating Handbook (7th Ed.). — New York: Newport Corporation, 2014. — 265 p.
6. Qian Zhou, Xinghui Li, Kai Ni, et al. Holographic fabrication of large-constant concave gratings for wide-range flat-field spectrometers with the addition of a concave lens / Opt. Express. 2016. Vol. 24. N 2. P. 732 – 738.
7. Peisakhson I. V. Optics of spectral devices (2nd Ed.). — Leningrad: Mashinostroenie, 1975. — 312 p. [in Russian].
8. Put'makov A. N., Zarubin I. A., Burumov I. D., Selyunin D. O. “Pavlin” Spectrometer for Flame Atomic Emission Spectrometry / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 105 – 108 [in Russian].
9. Zarubin I. A. Capabilities of a Compact Kolibri-2 Spectrometer in Atomic Emission Spectral Analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 114 – 117 [in Russian].
10. Estrada C. F. Changing the science of mineralogy: The use of Raman spectroscopy in mineral identification and the RRUFF project / Outcrop: Newsletter of the Rocky Mountain Association of Geologists. 2007. Vol. 55. P. 1 – 8.

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-122-125

ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ ПИРОМЕТР НА ОСНОВЕ СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2»

© Павел Владимирович Ващенко^{1,2}, Светлана Сергеевна Болдова^{1,2},
Владимир Александрович Лабусов^{1,2,3}

¹ Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: vaschenko@vmk.ru

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

³ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

*Статья поступила 17 октября 2018 г. Поступила после доработки 20 октября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Быстродействия коммерчески доступных пирометров спектрального отношения и яркостных пирометров часто недостаточно для контроля динамично изменяющейся температуры, например графитовой кюветы в электротермическом атомизаторе атомно-абсорбционного спектрометра, скорость нарастания температуры которой составляет 10^4 °C/с. Преимуществом спектральных пирометров являются возможность измерения температуры объектов с неизвестной излучательной способностью и высокое быстродействие. Цель работы — создание высокоскоростного спектрального пирометра на основе спектрометра «Колибри-2» с рабочим спектральным диапазоном 400 – 1050 нм, линейкой фотодетекторов БЛПП-2000 и минимальным временем базовой экспозиции 0,4 мс. Температуру рассчитывали путем построения спектра излучения объекта в координатах Вина с учетом калибровки спектрального пирометра по источнику излучения с известной температурой и измерения угла наклона полученного графика. Относительная погрешность измерения температуры спектральным пирометром, оцененная путем сравнения результатов измерения с полученными с применением калиброванного одноканального пирометра «Термоконт-ТН5С1М» производства ННТП «Термоконт», составила не более 1,5 % в диапазоне температур от 1000 до 2400 °C и выше, а его быстродействие — до 2500 измерений/с. В работе приведены результаты измерения спектральным пирометром температуры графитовой кюветы электротермического атомизатора в процессе атомизации пробы при скорости нарастания температуры до 10^4 °C/с.

Ключевые слова: пирометрия; спектральный пирометр; температура; электротермический атомизатор.

HIGH-SPEED SPECTRAL PYROMETER BASED ON A “KOLIBRI-2” SPECTROMETER

© Pavel V. Vashchenko^{1,2}, Svetlana S. Boldova^{1,2}, Vladimir A. Labusov^{1,2,3}

¹ Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia; e-mail: vaschenko@vmk.ru

² “VMK-Optoelektronika”, Novosibirsk, Russia.

³ Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia.

Received October 17, 2018. Revised October 20, 2018. Accepted November 25, 2018.

The operation speed of commercially available spectral-ratio pyrometers and brightness pyrometers often appears insufficient for control of fast-changing temperature (e.g., in a graphite cell of an AES electrothermal atomizer, the rate temperature change is 10^4 °C/sec). An advantage of spectral pyrometers is high speed and ability to measure the temperature of objects with unknown emissivity. The goal of this study is to develop a high-speed spectral pyrometer based on a “Kolibri-2” spectrometer with BLPP-2000 photodetector array that provides a wide working wavelength range 400 – 1050 nm, and minimum basic exposure time of 0.4 msec. The temperature was calculated by plotting the emission spectrum of the object in Wien coordinates (with allowance for calibration of the spectral pyrometer using radiation source of the known temperature) and measuring slope of the obtained graph. The relative error of temperature measurements on a spectral pyrometer estimated by comparing measurement results and data obtained with a calibrated Termokont-TN5S1M (Termokont company) single-channel pyrometer was not more than 1.5% in a temperature range of 1000 — 2400°C and higher, and rapidity up to 2500 measurements/sec. The results of measuring temperature of the graphite cell of the electrothermal atomizer using a spectral pyrometer during sample atomization at a rate of temperature change up to $10\,000$ °C/sec are presented.

Keywords: pyrometry; spectral pyrometer; temperature; electrothermal atomizer.

В настоящее время для бесконтактного измерения температуры широко используются пирометры спектрального отношения и яркостные пирометры [1]. Быстродействие первых составляет до 10, а вторых — до 40 измерений/с, что часто недостаточно для контроля температуры, например графитовой кюветы в электротермическом атомизаторе атомно-абсорбционного спектрометра в процессе атомизации, когда скорость нарастания температуры кюветы составляет около 10^4 °C/с [2]. В работе [3] показана возможность создания пирометра на основе малогабаритного спектрометра с регистрацией спектра линейкой фотодетекторов. При этом температуру объекта рассчитывают по непрерывному спектру его излучения. Преимуществом данного метода является возможность более точного измерения температуры объектов с неизвестной излучательной способностью путем сравнения их спектра со спектром излучения черного тела. Быстродействие такого спектрального пирометра определяется быстродействием спектрометра. Спектрометр «Колибри-2» способен регистрировать до 2500 спектров/с [4], а значит, может служить основой для создания спектрального пирометра с соответствующим быстродействием.

Цель работы — создание спектрального пирометра с быстродействием 2500 измерений/с на основе спектрометра «Колибри-2» и измерение с его помощью температуры графитовой кюветы электротермического атомизатора.

Алгоритм расчета температуры по непрерывному спектру. Спектр теплового излучения описывается формулой Планка с учетом излучательной способности исследуемого объекта $\varepsilon(\lambda, T)$

$$I = \frac{\varepsilon(\lambda, T) C_1 \lambda^{-5}}{\exp[C_2/(\lambda T) - 1]}, \quad (1)$$

где I — интенсивность, Вт/см² · мкм; λ — длина волны; T — температура; $C_1 = 37417$ Вт · мкм⁴/см²; $C_2 = 14388$ мкм · К. В случае если $C_1/(\lambda T) \gg 1$, выражение (1) можно представить в виде приближения Вина

$$\ln(I\lambda^5) = \ln[\varepsilon(\lambda, T)C_1] - C_2/(\lambda T). \quad (2)$$

Для спектрометра «Колибри-2» с линейкой фотодетекторов спектр теплового излучения можно представить в виде: $I_i \sim N_i \xi(\lambda_i) h\nu$, где i — номер фотодетектора, N_i — количество зарегистрированных фотоэлектронов, $\xi(\lambda_i)$ — коэффициент пропускания полихроматора с учетом квантовой эффективности фотодетектора, дифракционной эффективности решетки и др., h — постоянная Планка, $h\nu$ — энергия кванта.

При измерении температуры серого тела ($\varepsilon(\lambda_i, T) = \text{const}$) выражение (2) можно записать в координатах Вина

$$y_i = -x_i/T - \ln(\xi(\lambda_i)) + \text{const}, \quad (3)$$

где $x_i = C_2/\lambda_i$; $y_i = \ln(\lambda_i^4 N_i)$, а величину $\ln(\xi(\lambda_i))$ можно рассчитать с помощью калибровки спектрального комплекса по источнику непрерывного излучения с известной температурой, в качестве которого в данной работе использовали галогеновую лампу Ocean Optics HL-2000-FHSA-LL с температурой 2526,85 °C. Таким образом, зависимость (3) является прямой, угол наклона которой обратно пропорционален температуре. Угол наклона зависимости (3) рассчитывали с помощью метода наименьших квадратов (МНК) с коэффициентами регрессии p_1 и p_2

$$y_i = p_1 + p_2 x_i. \quad (4)$$

Доверительный интервал коэффициента регрессии p_2 можно оценить с помощью критерия Стьюдента [5]

$$\Delta p_2 = \pm t(\alpha, n - 2) S_{p_2}, \quad (5)$$

где $t(\alpha, n - 2)$ — значение коэффициента Стьюдента для заданной доверительной вероятности $\alpha = 0,95$, S_{p_2} — корень квадратный из дисперсии коэффициента регрессии p_2 . Отсюда доверительный интервал измеренной температуры определяется выражением:

$$\Delta T = \pm \frac{\Delta p_2}{p_2^2}. \quad (6)$$

Эксперимент. Объектом измерения температуры являлась графитовая кювета электротермического атомизатора, описанного в работе [2]. Источник питания атомизатора представляет собой суперконденсатор, который накапливает энергию для нагрева кюветы до заданной температуры со скоростью до 10^4 °C/с посредством широтно-импульсной модуляции (ШИМ). Заданная температура поддерживается в течение 2 с. Управление спектрометром и источником питания атомизатора осуществлялось через персональный компьютер с программным обеспечением «Атом 3.3».

Температуру измеряли спектральным пирометром через дозирочное отверстие графитовой кюветы. С помощью объектива «Юпитер 37А» изображение дна кюветы проецировали в соотношении 1:1 на торец волокна, соединенного со входной щелью спектрометра «Колибри-2». Спектры регистрировала линейка фотодетекторов БЛПП-2000 (2048 фотоячеек) в диапазоне

длин волн 400 – 1050 нм со временем базовой экспозиции от 0,4 мс и выше.

На рис. 1, *а* изображен спектр излучения графитовой кюветы, нагретой до 2400 °С, в том числе в координатах Вина (рис. 1, *б*). Синим выделен диапазон длин волн (от 630 до 820 нм), для которого происходит расчет параметров линейной регрессии (4), красная линия на рис. 1, *б* — аппроксимация уравнением линейной регрессии.

На рис. 2 изображены временные зависимости температуры графитовой кюветы, измеренной спектральным пирометром в процессе атомизации пробы, и абсорбции Al на длине волны 309,284 нм. Одновременное измерение темпера-

туры и сигнала позволяет учесть влияние кинетики атомного пара в кювете и рассчитать нормированную интегральную абсорбцию [6].

Для оценки правильности сравнили результаты измерения температуры графитовой кюветы спектральным пирометром и калиброванным одноканальным пирометром «Термоконт-ТН5С1М» производства ННТП «Термоконт» [1] в диапазоне температур от 1000 до 2400 °С после того, как температура становится стационарной (см. рис. 2, *а*). Результаты измерений представлены в таблице. Видно, что относительная погрешность измерения температуры не превышает 1,5 % и падает с увеличением температуры.

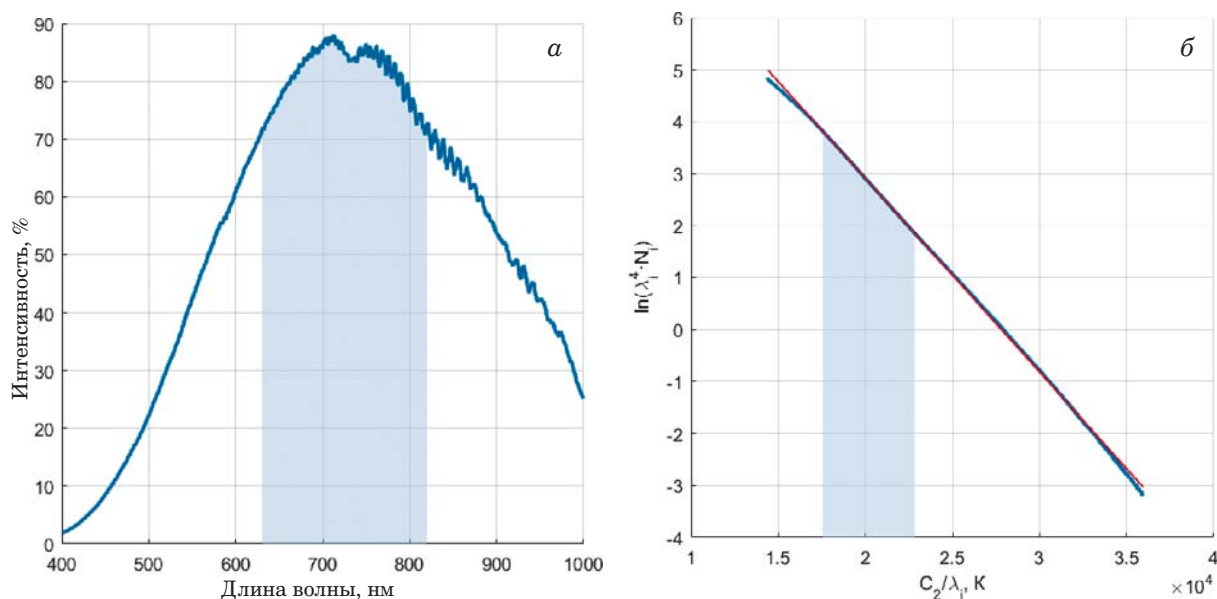


Рис. 1. Спектры излучения графитовой кюветы: *а* — в относительных единицах; *б* — в координатах Вина

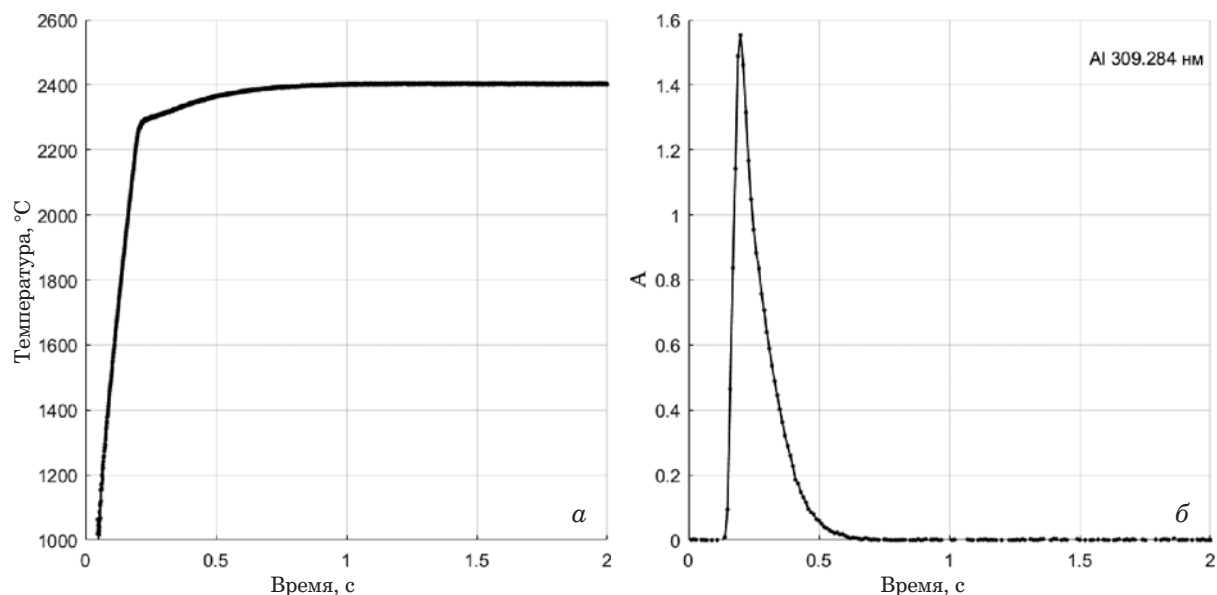


Рис. 2. Зависимости от времени: *а* — температуры графитовой кюветы в процессе атомизации; *б* — абсорбции алюминия на длине волны 309,284 нм

Таким образом, создан спектральный пирометр на базе спектрометра «Колибри-2», который позволяет измерять температуру в диапазоне от 1000 до 2400 °С и выше с относительной погрешностью 1,5 % и быстродействием до 2500 измерений/с. Применение волоконно-оптического кабеля на входе спектрометра снимает жесткие требования к размещению объекта измерения относительно входной щели и позволяет существенно упростить измерение температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сайт Некоммерческого научно-технического партнерства «Термоконт». <http://www.pyrometer.ru> (дата обращения: 01.08.2018).
2. Садагов Ю. М., Лаптев С. А. Формирование аналитических сигналов в графитовых печах / Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 10. С. 1051 – 1059.
3. Магунов А. Н. Спектральная пирометрия (обзор) / Приборы и техника эксперимента. 2009. № 4. С. 5 – 28.
4. Зарубин И. А., Гаранин В. Г., Лабусов В. А. Применение малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 86 – 89.
5. Архипов В. А., Березиков А. П. Основы теории инженерно-физического эксперимента: уч. пособие. — Томск: Изд-во ТПУ, 2008. — 205 с.
6. Darangwa N., Katskov D. A., Heitmann U. Making ET AAS determination less dependent on vaporization kinetics of the analytes / S. Afr. J. Chem. 2013. Vol. 66. P. 207 – 215.

REFERENCES

1. Site of the Termokont nonprofit scientific and technical partnership <http://www.pyrometer.ru> (accessed August 1, 2018) [in Russian].

Результаты измерения температуры (°С) одноканальным пирометром «Термоконт-ТН5С1М» и спектральным пирометром на основе спектрометра «Колибри-2»

«Термоконт-ТН5С1М»	«Колибри-2»	Относительная погрешность, %
1000	1014	1,4
1200	1214	1,17
1400	1413	0,93
1600	1616	1,00
1800	1810	0,56
2000	2005	0,25
2200	2206	0,27
2400	2402	0,08

2. Sadagov Yu. M., Laptev S. A. The formation of analytical signals in graphite furnaces / J. Anal. Chem. 1998. Vol. 53. N 10. P. 914 – 921.
3. Magunov A. N. Spectral pyrometry (review) / Instruments and Experimental Techniques. 2009. Vol. 52. N 4. P. 451 – 472.
4. Zarubin I. A., Garanin V. G., Labusov V. A. The Use of Small-Sized Spectrometer “Kolibri-2” in the Atomic-Emission Analysis / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 86 – 89 [in Russian].
5. Arkhipov V. A., Berezikov A. P. Fundamentals of the theory of engineering and physical experiment: Handbook. — Tomsk: Izd. TPU, 2008. — 205 p. [in Russian].
6. Darangwa N., Katskov D. A., Heitmann U. Making ET AAS determination less dependent on vaporization kinetics of the analytes / S. Afr. J. Chem. 2013. Vol. 66. P. 207 – 215.

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-126-129

ПОДГОТОВКА СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ УрФУ

© **Дмитрий Георгиевич Лисиенко, Маргарита Адамовна Домбровская, Евгения Дмитриевна Кубрина**

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, физико-технологический институт, кафедра физико-химических методов анализа, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: lis-dg@yandex.ru

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

Рассмотрены особенности подготовки специалистов, бакалавров и магистров в области атомно-эмиссионного спектрального анализа на кафедре физико-химических методов анализа УрФУ. При подготовке бакалавров объем курса «Методы атомного спектрального анализа» сокращен почти вдвое по сравнению с аналогичным курсом специалитета. Существенно уменьшены объемы всех видов практики и исследовательских работ, поэтому выпускники бакалавриата могут встраиваться в реальную практическую деятельность лабораторий предприятий и организаций только на лаборантских должностях. Обучение в магистратуре позволяет углубить теоретические знания, но особенное значение имеет большой объем научно-исследовательских работ и практик. Таким образом, только полный цикл двухуровневого образования может быть сопоставим с прежней инженерной подготовкой специалистов. Приведена структура учебного плана и описаны особенности постановки курсов повышения квалификации специалистов аналитических лабораторий (дополнительное профессиональное образование). Курсы ориентированы на подробное изучение особенностей регистрации атомно-эмиссионных спектров анализатором МАЭС с применением программы «Атом». Описан опыт проведения преподавателями УрФУ в учебных центрах предприятий курсов повышения квалификации работников заводских лабораторий. Эта форма дополнительного профессионального образования рекомендована для повышения квалификации работников лабораторий крупных предприятий.

Ключевые слова: подготовка бакалавров, магистров; дополнительное профессиональное образование; анализатор МАЭС; программа «Атом».

TRAINING OF SPECIALISTS IN SPECTRAL ANALYSIS IN THE INSTITUTE OF PHYSICS AND TECHNOLOGY, URAL FEDERAL UNIVERSITY (UrFU)

© **Dmitry G. Lisienko, Margarita A. Dombrovskya, Evgeniya D. Kubrina**

Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Physical-technological Institute, Department of physical and chemical methods of analysis, Yekaterinburg, Russian Federation; e-mail: lis-dg@yandex.ru

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

Features of training specialists, bachelors, and masters in the field of atomic emission spectral analysis at the Department of Physical and Chemical Methods of Analysis [Ural Federal University (UrFU)] are considered. When training bachelors, coverage of the specialty course "Methods of atomic spectral analysis" is reduced almost by half compared to the same course for specialist. Length of practicals and research trainings is also significantly reduced. Therefore, students graduated with a bachelor degree can be incorporated into the actual practical activities of the laboratories at the enterprises and research companies only in laboratory positions. Master's program is deeper in theoretical knowledge and research training and practicals become of particular importance. Thus, only a full cycle of two-level education can be comparable with the previous engineering training of specialists. The structure of the curriculum and features of setting up advanced training courses (additional professional education) for specialists in analytical laboratories focused in particular on a detailed study of the features of recording atomic emission spectra by the MAES analyzer using the ATOM program is presented. The experience of advanced training of the personnel of industrial laboratories conducted at the training centers of UrFU is described. This form of additional professional education is recommended for advanced and refresher's training of the laboratory personnel at large enterprises.

Keywords: training of bachelors and masters; additional professional education; MAES analyzer and ATOM program.

Атомный спектральный анализ занимает ведущие позиции в контроле состава разнообразных веществ и материалов. Без этого метода анализа не могут существовать металлургия, геология, атомная промышленность, экология и многие другие отрасли. За последние годы достигнуты существенные успехи в развитии теории метода и особенно его аппаратного оформления. Это определяет и особые требования к подготовке специалистов, которые должны решать сложнейшие аналитические задачи в современных спектральных лабораториях.

Кафедра физико-химических методов анализа «УПИ», затем — «УГТУ-УПИ», «УрФУ», с 1964 г. в рамках основной специальности — «технология редких и радиоактивных элементов» — проводила подготовку инженеров-аналитиков широкого профиля. Инициатором открытия специализации был тогда доцент В. Н. Музгин. Первый выпуск состоялся в 1968 г. За весь срок обучения инженеров (5 лет 6 месяцев) общий объем часов дисциплин аналитического профиля составлял около 26 % от общего числа часов учебного плана. Учебные курсы и их основные разделы приведены в табл. 1. Важной составляющей курса был «Атомный спектральный анализ», в структуре которого было до 64 ч лекций и 52 ч лабораторных занятий.

Важное место в подготовке инженеров-аналитиков занимали учебно-исследовательские работы (УИР), в ходе которых студенты решали важные для кафедры аналитические задачи, а также шестинедельные производственные практики после 3-го и 4-го курсов в заводских лабораториях, где, как правило, они работали с присвоением квалификации лаборанта или техника. Преддипломная практика и выполнение дипломной работы занимали весь 11-й семестр (6 курс).

Такая система позволяла готовить инженеров-аналитиков, в том числе, специалистов в области атомного спектрального анализа, с широким кругозором, владеющих знаниями о техноло-

гических процессах и особенностях их контроля, прогрессивно мыслящих, умеющих грамотно подойти к решению самых сложных аналитических задач и отстаивать свою точку зрения.

В итоге были подготовлены сотни инженеров, подавляющее большинство которых (более 70 %) работало и до сих пор работает на производстве. Многие из них стали руководителями заводских и цеховых лабораторий, секторов и групп. Около 20 % выпускников работают в аналитических лабораториях академических и отраслевых научно-исследовательских институтов и около 5 % — в вузах. Почти 20 % наших выпускников стали кандидатами наук, а 8 человек — докторами наук. Есть лаборатории, где почти весь руководящий состав представлен выпускниками кафедры ФХМА: это, например, ЦАЛ «Завода по обработке цветных металлов» и ЦЗЛ «Уральского электрохимического комбината».

С переходом в 2011 г. на болонскую двухуровневую систему кафедра старалась сохранить выработанный подход к аналитическому образованию. В рамках направления «Химическая технология» организован выпуск бакалавров — аналитиков со сроком обучения 4 года.

После частых, почти ежегодных изменений Федеральных государственных образовательных стандартов (ФГОС), учебных и рабочих планов сейчас создан модуль «Аналитический контроль в технологии материалов новой техники» (общий объем — 1296 ч). Структура учебных дисциплин аналитического направления в целом сохранена (см. табл. 1). Однако резко сократилась доля аудиторного обучения, предполагающего живое общение студентов с преподавателями и друг с другом. Произошло значительное увеличение учебной нагрузки на профессорско-преподавательский состав. В итоге ухудшился контроль за приобретением студентами знаний, умений, навыков. Существенно сокращено время, отведен-

Таблица 1. Курсы специализации и их основные разделы

Курс	Семестр	Разделы
Аналитическая химия	3 – 4	Гравиметрия. Титриметрия. Хроматография
Атомный спектральный анализ	5	Эмиссионный. Абсорбционный
Молекулярный спектральный анализ	6	Инфракрасная спектрометрия. Спектрометрия комбинационного рассеяния света. Спектрофотометрия
Электрохимические методы	7	Кондуктометрия, ВЧ-методы и диалкометрия. Потенциометрия. Вольтамперометрия. Кулонометрия
Физические методы	8	Рентгеновские. Ядерно-физические. Масс-спектрометрия. Термический анализ
Технический анализ	9 – 10	Общая стратегия методической работы. Пробоотбор. Пробоподготовка. Анализ объектов технологии редких и радиоактивных элементов

ное для УИР студентов, всех видов практики и выполнения дипломной работы.

Так, в настоящее время курс бакалавриата «Методы атомного спектрального анализа» включает всего 34 ч лекций и 34 ч лабораторных занятий, т.е. он сокращен по сравнению с инженерным почти вдвое. Тем не менее лабораторные работы по данному курсу, которые демонстрируют использование различных способов регистрации спектров и обработки спектральной информации, позволяют студентам приобрести навыки выполнения качественного и количественного атомно-эмиссионного анализа. Активная форма лабораторных занятий построена на базе аппаратуры, допускающей свободное и, в большей части, ручное управление основными операционными условиями (например, спектрографы PGS-2, оснащенный анализатором МАЭС, и ИСП-30 с фотографической регистрацией спектров, атомно-абсорбционный спектрометр AAS-1, лазерный микроанализатор LMA 10 и др.). Это позволяет глубже осознать теоретические положения метода, блок-схему прибора, взаимодействие его отдельных узлов. Последнее особенно важно из-за большого числа моделей и типов используемого в лабораториях спектрального оборудования. В обзорных занятиях студенты знакомятся с современной компьютерно-управляемой техникой (эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Optima 2100 DV, абсорбционный спектрометр Analyst 800).

Все это хотя и позволяет выпускникам бакалавриата встраиваться в реальную практическую деятельность лабораторий предприятий и организаций, но в основном на лаборантских должностях. «Урезанное» образование препятствует также их дальнейшему карьерному росту.

Дальнейшее образование может быть получено в рамках магистратуры — на кафедре ФХМА это программа «Аналитический контроль природных и технических объектов». Курс «Методы атомной спектрометрии» (18 ч лекций, 18 ч практических занятий, 36 ч лабораторных работ) предполагает для «собственных» бакалавров, получивших образование на кафедре, углубление знаний и умений, а для сторонних, не имеющих специальной аналитической подготовки, — только общее знакомство с методами атомной эмиссии и абсорбции.

Важное место в образовании магистров занимают научно-исследовательская работа и различные виды практики. В рамках специализации по эмиссионному спектральному анализу эти виды учебной работы проходят в основном в институтах УрО РАН — металлургии, геологии и геохимии, где идет освоение методов с индуктивно-связанной плазмой (ИСП), а также на ка-

федре с использованием, в том числе, и традиционных источников возбуждения — дуговых и искровых разрядов с применением анализатора МАЭС. Дипломные работы магистров посвящены решению актуальных аналитических задач. Таким образом, только полный цикл двухуровневого образования может быть сопоставим с прежней инженерной подготовкой специалистов.

Важным направлением работы кафедры является повышение квалификации специалистов аналитических лабораторий.

Особой популярностью пользуется программа дополнительного профессионального образования (ДПО) «Методические основы атомно-эмиссионного спектрального анализа с применением МАЭС» объемом 72 ч. Это обусловлено высокой востребованностью квалифицированных специалистов по спектральному анализу в аналитических лабораториях. Но, к сожалению, многие работники спектральных лабораторий довольно слабо владеют теоретической базой этого метода. Другая причина состоит в широком внедрении на предприятиях анализатора МАЭС производства «ВМК-Оптоэлектроника». Его успешное применение требует особой подготовки специалистов. Наконец, широкая реклама представителями и руководством «ВМК-Оптоэлектроника» также определяет значительное внимание к нашим курсам.

Учебно-тематический план программы ДПО представлен в табл. 2. Он предполагает обновление и углубление знаний теории атомного эмиссионного спектрального анализа и метрологических аспектов аналитического контроля. Особое внимание уделено подробному изучению особенностей регистрации атомно-эмиссионных спектров анализатором МАЭС, функционированию и возможностям программы «Атом».

Ввиду сложности изучаемого материала и необходимости индивидуального подхода к каждому слушателю из-за различного начального уровня подготовки для занятий формируются относительно небольшие группы (оптимально — по 5 – 8 человек). Оформление ведется в форме договора с УрФУ по предварительной заявке предприятия. Занятия на курсах проводятся 2 раза в год во второй половине января и июня. Подробная информация о проведении занятий размещена на сайте «ВМК-Оптоэлектроника». По отдельным заявкам возможны проведение индивидуального обучения по заданной тематике, а также организация курсов на территории заявителя. По окончании курсов слушатели получают удостоверение о повышении квалификации установленного государством образца.

К настоящему времени в УрФУ на курсах ДПО прошли обучение около 180 специалистов

Таблица 2. Учебно-тематический план программы ДПО

Содержание	Количество часов			
	Всего	В том числе		
		лекции	практические занятия	лабораторные занятия
Модуль 1. Теоретические основы эмиссионного спектрального анализа	30	24	2	4
1.1. Общие закономерности формирования интенсивности спектральных линий	8	8	0	0
1.2. Источники возбуждения спектров	8	6	0	2
1.3. Методические основы качественного и количественного спектрального анализа	6	4	2	0
1.4. Спектральные приборы и регистрация атомно-эмиссионных спектров	8	6	0	2
Модуль 2. МАЭС и ПО «Атом»	28	8	14	6
2.1. МАЭС. Устройство и принципы работы	4	2	0	2
2.2. Структура программного обеспечения «Атом»	6	2	4	0
2.3. Алгоритмы обработки первичной информации	6	2	4	0
2.4. Создание методик в ПО «Атом»	12	2	6	4
Модуль 3. Метрологическое обеспечение аналитического контроля	14	8	6	0
3.1. Система метрологических показателей методик анализа	4	2	2	0
3.2. Валидация и верификация методик анализа	6	4	2	0
3.3. Оперативный контроль точности анализа	4	2	2	0
Итоговая аттестация	4	—	4	—
Итого	76	40	26	10

из 70 предприятий и организаций России, ближнего и даже дальнего зарубежья.

Есть другая форма организации обучения персонала — выездные курсы повышения квалификации. В соответствии с требованиями к аккредитованным аналитическим лабораториям их специалисты должны систематически повышать уровень своей квалификации. Для получения удостоверения государственного образца о повышении квалификации объем занятий должен превышать 72 ч, что требует отрыва сотрудника от производства (и от дома) минимум на две недели. Обучение специалиста в центрах ДПО обходится предприятию очень дорого, так как затраты на проезд к месту обучения, проживание и командировочные зачастую превышают стоимость цикла повышения квалификации. Названные причины послужили поводом для обращения в УрФУ руководства ряда промышленных предприятий — «Уралэлектромедь» (УЭМ — 2006 г.), Чепецкий механический завод (ЧМЗ — 2007 и 2012 г.), Златоустовский металлургический завод (ЗМЗ — 2008 г.), Сибирский химический комбинат (2010 г.), имеющих мощные аналитические лаборатории, с просьбой об организации выездных курсов повышения квалификации персонала объемом 72 ч. Программу таких курсов формировали на базе предложений предприятия-заказчика. Во всех случаях значительное внимание было уделено новым направлениям спектрального анализа — атомно-эмиссионному

анализу с ИСП и разрядом Гримма, применению твердотельных детекторов оптического излучения, в том числе анализаторов МАЭС, современным способам перевода проб в раствор, что актуально для методов с ИСП и атомной абсорбции, особенностям функционирования современных спектральных приборов с эшелле-оптикой, с источниками непрерывного спектра (атомная абсорбция) и др. Обязательным был и раздел «Метрологическое обеспечение методов анализа». Обучение проводили два преподавателя кафедры на территории местных учебных центров с использованием оборудования лабораторий предприятия. Число слушателей во всех случаях составляло 20 – 30 человек, это были инженерно-технические работники и лаборанты химических и спектральных подразделений лабораторий предприятий. Посещаемость занятий увязывали с необходимостью выполнения текущей аналитической работы предприятия под контролем руководителей лабораторий.

Можно утверждать, и об этом свидетельствуют положительные отзывы руководителей лабораторий, что освоенные кафедрой ФХМА формы подготовки и повышения квалификации специалистов весьма эффективны, способствуют формированию глубоких знаний в области атомного спектрального анализа, подкреплённых навыками обращения с анализатором МАЭС и программой «Атом».

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-130-134

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В СИСТЕМЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

© Валерия Владимировна Студенок, Ольга Николаевна Кремлева

Уральский научно-исследовательский институт метрологии (УНИИМ), г. Екатеринбург, Россия;
e-mail: studenok@list.ru

*Статья поступила 4 октября 2018 г. Поступила после доработки 4 октября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

В статье приведены краткие сведения о системе стандартных образцов (СО) в Российской Федерации, в частности, в области нормативного правового обеспечения создания и применения СО. Обозначена роль Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов, затронуты составляющие государственного регулирования при создании национального рынка стандартных образцов. Показаны аспекты «поиска» СО, необходимых для реализации поставленных перед лабораторией измерительных задач. Представлена информация о крупных изготовителях СО в области металлургии, атомной энергетики и геологии.

Ключевые слова: стандартный образец; Государственная служба стандартных образцов; сертифицированные стандартные образцы; федеральный информационный фонд.

REFERENCE MATERIALS IN THE SYSTEM OF METROLOGICAL ASSURANCE OF QUANTITATIVE ANALYSIS

© Valeriya V. Studenok, Olga N. Kremleva

Ural Research Institute for Metrology (FGUP "UNIIM"), Yekaterinburg, Russia; e-mail: studenok@list.ru

Received October 4, 2018. Revised October 4, 2018. Accepted November 25, 2018.

This publication gives brief information about the system of reference materials (RM) in the Russian Federation, particularly in the field of legal and regulatory support for the production and use of RM. The role of the State service for reference materials of composition and properties of substances and materials is discussed along with the components of state regulation in view of formation of the national market of reference materials. The aspects of "search" for RM that are necessary for implementation of the measurement tasks assigned to the laboratory are shown. The information about large producers of RM in metallurgy, nuclear energy and geology is presented.

Keywords: reference material; State Service for reference materials; certified reference materials; Federal Information Fund.

Стандартные образцы — ключевое, доступное и наиболее мобильное средство обеспечения единства, согласованности и прослеживаемости результатов измерений. Стандартные образцы широко используются в испытательных, измерительных лабораториях для метрологического обеспечения средств и методик измерений. В настоящее время стандартные образцы (СО) являются одним из важных звеньев эффективной деятельности метрологических служб и лабораторий: помимо измерений СО также используют при оценке компетентности лабораторий для аккредитации и проведении межлабораторных сравнительных испытаний. СО применяют в виде носителей значений физических свойств, включаемых в государственные поверочные схемы в качестве эталонов различного уровня. В аналитиче-

ской практике СО наиболее часто используют для градуировки и контроля качества проводимых измерений.

Современная номенклатура стандартных образцов различных веществ и материалов насчитывает огромное количество наименований. Вклад в развитие номенклатуры СО внесли разные страны, в том числе и Россия. Настоящая статья посвящена проблемам выбора СО, доступных для применения в области спектральных химических измерений.

Государственная служба стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов. Деятельность по разработке, испытанию и внедрению стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов для обеспечения единства измерений в Российской Федерации

осуществляет Государственная служба стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (ГССО). Принятие Федерального закона № 102-ФЗ от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений» [1] закрепило деятельность ГССО нормативными правовыми актами. Постановлением Правительства Российской Федерации от 2 ноября 2009 г. № 884 утверждено Положение о Государственной службе стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов [2], в котором перечислены основные задачи ГССО:

разработка, испытания и внедрение СО, предназначенных для воспроизведения, хранения и передачи характеристик состава или свойств веществ и материалов, выраженных в значениях единиц величин, допущенных к применению в Российской Федерации;

анализ и прогнозирование потребностей в СО, разработка программ создания СО;

разработка технических и методических документов, устанавливающих применение СО в промышленном производстве и научно-технической деятельности;

ведение разделов Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, содержащих сведения об утвержденных типах СО, нормативные правовые акты Российской Федерации, нормативные и технические документы по вопросам разработки, испытаний и применения СО;

участие в международном сотрудничестве по вопросам разработки, испытаний и внедрения СО.

В состав ГССО входят более 200 организаций и предприятий, 15 министерств и ведомств. Ее организационная структура приведена на рис. 1.

В работах [3, 4] приведены сведения о функциях и задачах организаций — участников ГССО:

удовлетворение потребности государства в стандартных образцах, обеспечивающих установление прослеживаемости и реализацию сопоставимости измерений в стране и при международных работах;

гармонизация деятельности в области стандартных образцов с принятыми международными подходами;

гармонизация нормативной документации в области стандартных образцов;

признание элементов национальной системы аккредитации в части стандартных образцов международными организациями по аккредитации;

признание отечественных стандартных образцов на международном рынке.

Вопросы создания, испытаний, утверждения, применения стандартных образцов в Российской

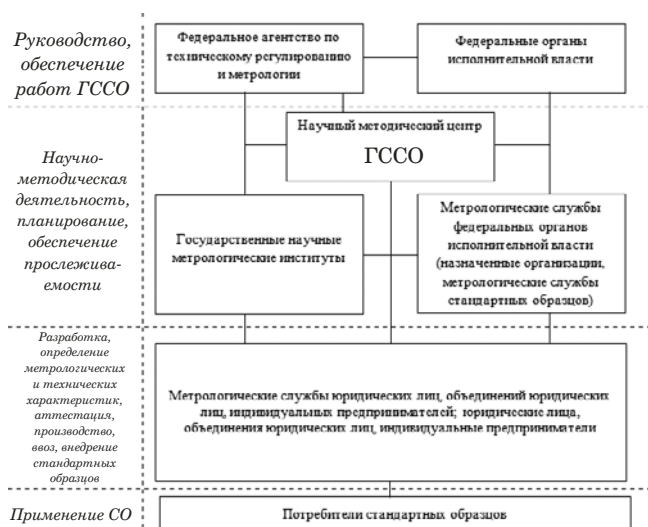


Рис. 1. Организационная структура Государственной службы стандартных образцов

Федерации имеют в настоящее время высокую степень актуальности. Это связано с современными тенденциями в области метрологического обеспечения измерений (CIPM MRA, новая редакция ISO/IEC 17025 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий», новый стандарт ISO 17034 «Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов» и др.), законодательством Российской Федерации в области обеспечения единства измерений, критериями аккредитации лабораторий, юридических лиц, индивидуальных предпринимателей, выполняющих работы и(или) оказывающих услуги по обеспечению единства измерений, провайдеров межлабораторных сличительных испытаний, действующих в нашей стране. Недаром в утвержденной распоряжением правительства Стратегии обеспечения единства измерений Российской Федерации до 2025 г. [5] большая роль отведена стандартным образцам, в частности созданию необходимой номенклатуры СО. В соответствии со статьей V [5] одной из основных стратегических задач ГССО являются «формирование и реализация системы планирования создания необходимой номенклатуры стандартных образцов в отраслях и сферах деятельности при участии федеральных органов исполнительной власти и других участников Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов на основании мониторинга потребности в стандартных образцах».

Классификация стандартных образцов. Ключевым документом, касающимся стандартизации СО в странах СНГ, является ГОСТ 8.315–97 «ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения»

[6]. Документ устанавливает общие термины и их определения, основные принципы разработки, утверждения и применения СО. Согласно ГОСТ 8.315–97 принята классификация стандартных образцов по степени утверждения: стандартный образец утвержденного типа (ГСО), межгосударственный стандартный образец (МСО), отраслевой стандартный образец (ОСО), стандартный образец предприятия (СОП).

В настоящее время на российском рынке представлены стандартные образцы следующих категорий.

1. Стандартные образцы утвержденных типов (ГСО), отраслевые СО (ОСО) и СО предприятий (СОП), составляющие подавляющую часть рынка СО в России. Доля ГСО при этом составляет около 40 %. В сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений могут применяться только СО утвержденных типов.

2. Межгосударственные стандартные образцы (МСО) и СО КООМЕТ — доля объема продаж СО этих категорий в России незначительна. В реестрах МСО и СО КООМЕТ доля типов СО иностранных государств (в основном национальные СО Украины, Республики Казахстан, Республики Беларусь) составляет не более 20 % (остальные ГСО — российского производства). При этом на сегодняшний момент согласно положениям Федерального закона № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» [1] несмотря на межгосударственный статус, признаваемый нашей страной, зарубежные СО этих категорий в России не могут быть использованы в сферах государственного регулирования в области обеспечения единства измерений без проведения комплекса работ по их признанию в качестве СО утвержденных типов. Работы по устранению этой правовой коллизии проводятся, и в скором времени ожидается подписание межправительственного Соглашения о сотрудничестве по созданию и применению стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов. Указанный проект Соглашения при его подписании в ранге международного документа позволит использовать МСО в странах, присоединившихся к признанию конкретного МСО, на законном основании без проведения дополнительных процедур. Производители СО РФ заинтересованы в решении данного вопроса, поскольку это способствует увеличению экспорта метрологических услуг, в частности экспорту стандартных образцов.

3. СО зарубежного выпуска. Доля зарубежных СО, зарегистрированных в качестве СО утвержденных типов, в Государственном реестре утвержденных типов СО крайне мала — около 18 %, причем большая часть из них произведена

в странах ближнего зарубежья. Соответственно и возможность использования таких СО в сферах государственного регулирования в области обеспечения единства измерений крайне незначительна. В основном импортные СО применяются в других сферах (фармацевтика, клиническая диагностика, допинговый контроль), для которых отечественных СО нет.

Одновременно с образцами вышеуказанных категорий согласно международным документам СО выпускают в виде сертифицированных СО (certified reference material) и СО (reference material), требования к которым и возможности применения различаются. При этом рынок стандартных образцов в Российской Федерации представляет собой симбиоз СО всех указанных категорий. Система государственного регулирования распространяется только на одну из категорий СО (а именно, СО утвержденных типов — ГСО), остальная часть рынка СО остается открытой, и изготовление, качество, а также применение СО никак не контролируются.

Компетентность производителей стандартных образцов. Согласно современным требованиям [7, 8] производителю СО необходимо не только предоставлять информацию о назначении, метрологических характеристиках, применении выпускаемых СО в сопроводительном документе СО, но и демонстрировать свою компетентность при производстве СО.

Требования к производству стандартных образцов и системе менеджмента качества (СМК) производителя стандартных образцов сформулированы в ключевом Документе комитета по стандартным образцам Международной организации по стандартизации ИСО РЕМКО — ISO 17034 [7, 8]. Этот документ формирует критерии выбора стандартных образцов потребителями и получил признание различных международных организаций.

Нормативное правовое регулирование в области стандартных образцов. Современные положения государственного регулирования в области обеспечения единства измерений (ГР ОЕИ) установлены Федеральным законом «Об обеспечении единства измерений» № 102-ФЗ от 26 июня 2009 г. [1], Федеральным законом «Об аккредитации в национальной системе аккредитации» № 412-ФЗ от 28 декабря 2013 г. [9] и нормативными правовыми актами. ГР ОЕИ в области СО реализуется путем утверждения типа СО и аккредитации юридических лиц и индивидуальных предпринимателей на выполнение работ и оказание услуг в области обеспечения единства измерений, в частности испытаний СО в целях утверждения типа.

В международной и национальной практике в рамках законодательной метрологии предусмотрено государственное регулирование в области обеспечения единства измерений в области СО, форма которого описана в документе Д 18 МОЗМ [10] и включает утверждение типа СО национальным органом по метрологии, метрологический надзор за выпуском СО и, если принято регулятором, аккредитацию изготовителя СО на соответствие ISO 17034. Аккредитация изготовителя СО на соответствие требованиям ISO 17034 в России на законодательном уровне не принята.

Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Для обеспечения доступности информации о применяемых стандартных образцах в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений создан Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [1]. Ведение разделов Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений является одной из задач, возложенных на Научный методический центр ГССО. Раздел «Сведения об утвержденных типах стандартных образцов» формируется на основе сведений из Государственного реестра утвержденных типов стандартных образцов Российской Федерации и является источником официальной информации о стандартных образцах утвержденных типов (ГСО).

Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов (Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов, Госреестр СО) — контрольно-учетный элемент ГССО, предназначенный для регистрации стандартных образцов, типы которых утверждены в установленном порядке. Госреестр СО создан в 1970 г. и является единственным и уникальным фондом научно-технической информации, документов на все утвержденные типы стандартных образцов, разработанных в стране на протяжении десятилетий.

Раздел Федерального информационного фонда «Сведения об утвержденных типах СО» представляет собой достаточный информационный ресурс для потребителя стандартных образцов. Раздел содержит необходимый перечень реквизитов стандартного образца, таких как его наименование и номер, метрологические характеристики, данные об изготовителе, срок годности, краткое описание СО. Сведения о СО также включают информацию о способе установления аттестованной характеристики, что важно для демонстрации метрологической прослеживаемости СО. На каждый утвержденный тип СО представлено описание типа в pdf-формате, до-



Рис. 2. Номенклатура СО, выпускаемых в России (по состоянию на сентябрь 2018 г.)

ступное для просмотра пользователем. Поисковая система ФИФ позволяет проводить поиск по номеру СО утвержденного типа, его наименованию (ключевое слово или его морфологическая часть), наименованию аттестованной характеристики и др.

Номенклатура СО, выпускаемых в Российской Федерации, по состоянию на сентябрь 2018 г. включает 3779 действующих типов СО (без учета СО, действующих по сроку годности экземпляра), прошедших процедуру утверждения типа. Распределение СО по основным областям применения показано на рис. 2 (один тип СО может применяться в нескольких отраслях).

Кроме этого, существует определенная номенклатура действующих СО утвержденных типов (1018 типов СО), каждый из которых прошел процедуру испытаний в целях утверждения типа, имеет действующий срок годности, установленный в паспорте СО, выданном на момент действия Свидетельства об утверждении типа, однако срок действия самого Свидетельства об утверждении типа в настоящее время истек. Применение указанных СО легитимно на весь срок годности СО. Таким образом, общая номенклатура национального рынка СО утвержденных типов по состоянию на сентябрь 2018 г. составляет 4797 СО утвержденных типов.

Ниже приведена краткая информация о наиболее крупных изготовителях СО утвержденных типов для разных отраслей.

По сведениям, содержащимся в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений, основным изготовителем СО, применяемых в области черной металлургии, является ЗАО «ИСО» (г. Екатеринбург). Аттестованное значение — концентрацию (массовую долю, %) элементов — наиболее часто устанавливают по результатам межлабораторного эксперимента.

В области цветной металлургии основные изготовители СО — ЗАО «Мценскпрокат», ЗАО «ИСО», ООО «Виктори-Стандарт», ООО «Ин-

ститут Гипроникель», АО «ЕЗ ОЦМ», АО «Красцветмет», ФГУП «УНИИМ», ФГАОУ ВО «УрФУ». Для установления аттестованного значения, как и в области черной металлургии, наиболее часто используют межлабораторный эксперимент.

В области геологии основными изготовителями СО являются ИГХ СО РАН (г. Иркутск), БГГЭ ФГБУ «ИМГРЭ», ОАО «Тульское НИГП», ОА «ЗСИЦентр», также с оцениванием метрологических характеристик материалов по результатам межлабораторного эксперимента.

В области атомной энергетики и промышленности основными изготовителями СО являются ФГАОУ ВО «УрФУ» и ОА «УЭХК». Для установления аттестованного значения чаще применяют способы аттестации с использованием аттестованной методики измерений в одной лаборатории и по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления.

Таким образом, в динамичном развитии национального рынка СО Российской Федерации задействованы все участники Государственной службы стандартных образцов — это и органы государственного регулирования, и научные метрологические институты, выполняющие методические работы по формированию документов в области стандартных образцов, и изготовители СО (в том числе научные метрологические институты), и потребители стандартных образцов. Учитывая более чем сорокалетний опыт работы ГССО, ее задачей на сегодняшний день является создание инфраструктуры, позволяющей эффективно вести работы по метрологическому обеспечению и прослеживаемости измерений на основе применения СО в отраслях в целях повышения конкурентоспособности, качества и безопасности российских товаров на рынке, а также повышения качества жизни в стране.

ЛИТЕРАТУРА

1. Об обеспечении единства измерений: Федеральный закон Российской Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ.
2. Положение о Государственной службе стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (Постановление Правительства Российской Федерации № 884 от 2 ноября 2009 г.).
3. Шмелева Н. К., Медведевских С. В., Осинцева Е. В., Агишева С. Т. Отраслевые службы стандартных образцов Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов / Стандартные образцы. 2011. № 3. С. 11 – 18.

4. Рекомендация по метрологии Р 50.2.089–2013 ГСИ. Государственная служба стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов. Организационная структура, функции и взаимодействие участников. — М.: Стандартинформ, 2014. — 12 с.
5. Стратегия обеспечения единства измерений Российской Федерации до 2025 г. (Распоряжение Правительства Российской Федерации от 19 апреля 2017 г. № 737-р).
6. ГОСТ 8.315–97. ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. — Минск: Стандартинформ, 2008. — 28 с.
7. ISO 17034:2016. General requirements for the competence of reference material producers. <https://www.iso.org/standard/29357.html>.
8. Международный стандарт ISO 17034. Общие требования к компетентности производителей стандартных образцов. — М.: Стандартинформ, 2018.
9. Об аккредитации в национальной системе аккредитации: Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2012 г. № 412-ФЗ.
10. OILM D 18. The use of certified reference materials in fields covered by metrological control exercised by national services of legal metrology. Basic principles. https://www.oiml.org/en/files/pdf_d/d018-e08.pdf (дата обращения 01.08.2018).

REFERENCES

1. Federal law “On ensuring the uniformity of measurements” N FZ-102. Adopted June 26, 2008 [in Russian].
2. RF Government Decree “On State Service of Reference Materials”. N 884. Adopted November 2, 2009 [in Russian].
3. Shmeleva N. K., Medvedevskikh S. V., Osintseva E. V., Agisheva S. T. Reference material branch services of the State service of certified reference materials for composition and properties of substances and materials / Standart. Obr. 2011. N 3. P. 11 – 18 [In Russian].
4. Recommendation on Metrology R 50.2.089–2013. State system for ensuring of uniformity of measurements. State System of Reference Materials. Structure of the Organization, functions and participants' collaboration. — Moscow, Standartinform, 2014. — 12 p. [in Russian].
5. RF Government Directive “Strategy of Ensuring the Uniformity of Measurements until 2025” N 737-r. Adopted April 19, 2017 [in Russian].
6. Interstate Standard GOST 8.315–97. Reference materials of composition and properties of substances and materials. Basic principles. — Minsk: Standartinform, 2008. — 28 p. [in Russian].
7. ISO 17034:2016. General requirements for the competence of reference material producers. <https://www.iso.org/standard/29357.html>.
8. Interstate standard ISO 17034. General requirements for the competence of reference material producers. — Moscow: Standartinform, 2018 [in Russian].
9. Federal law “On accreditation in national accreditation system” N 412-FZ. Adopted December 28, 2013 [in Russian].
10. OILM D 18. The use of certified reference materials in fields covered by metrological control exercised by national services of legal metrology. Basic principles / International Organization of Legal Metrology. https://www.oiml.org/en/files/pdf_d/d018-e08.pdf (accessed August 1, 2018).

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-135-138

СТАБИЛЬНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СТАЛЕЙ ВО ВРЕМЕНИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВАКУУМНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД-ЭКСПЕРТ»

© **Игорь Николаевич Куропятник**

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

*Статья поступила 26 октября 2018 г. Поступила после доработки 15 ноября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Проведена проверка повторяемости и стабильности результатов определения элементов в стандартном образце УГ20, полученных с использованием вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» в масштабах времени 10 мин и 1 ч. Рассчитаны значения стандартной и расширенной неопределенностей результатов определения углерода, хрома, марганца, никеля и кремния, характеризующие повторяемость и временную стабильность. Показано, что атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» позволяет определять легирующие элементы в сталях с относительной расширенной неопределенностью от 1 до 2 %. Результаты определения углерода характеризуются повышенной расширенной неопределенностью около 3 %.

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

LONG-TERM STABILITY OF MEASUREMENTS OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF STEEL USING A VACUUM ATOMIC EMISSION SPECTROMETER “GRAND-EXPERT”

© **Igor N. Kuropyatnik**

Technological Design Institute of Scientific Instrument Engineering of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia; e-mail: kuropyat@tdisie.nsc.ru

Received October 26, 2018. Revised November 15, 2018. Accepted November 25, 2018.

A study of the repeatability and long-term stability of elemental content measurements in a UG20 standard sample using a vacuum atomic emission spectrometer “Grand-Expert” was carried out on time scales of 10 min and 1 h. The values of standard and expanded uncertainty of the results of carbon, chromium, manganese, nickel and silicon determination which characterize the repeatability and long-term stability of measurements were calculated. It has been shown that a vacuum atomic emission spectrometer “Grand-Expert” provides determination of the content of alloying elements in steel with a relative expanded uncertainty of 1 – 2% whereas measurements of carbon content are characterized by higher relative expanded uncertainty of about 3%.

Keywords: atomic emission spectral analysis; steel; multichannel analyzer of emission spectra (MAES).

Традиционные химические методы анализа в большинстве случаев достаточно длительны, требуют наличия чистых реактивов и часто далеко не безвредны в экологическом плане, поэтому на практике чаще используют физико-химические и физические методы определения состава веществ и материалов. Среди физических методов количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА) нашел широкое применение в силу ряда существенных достоинств, таких как многоэлементность, высокая чувствительность и

экспрессность, что особенно важно при исследовании металлов и сплавов. Так, вакуумный атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» на основе многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС позволяет проводить количественный элементный анализ металлов и сплавов, используя спектральные линии в области длин волн от 142 до 680 нм [1, 2].

Метрологические характеристики, такие как стабильность, правильность и повторяемость, являются важнейшими параметрами, характе-

ризующими достоверность результатов, полученных при использовании данного оборудования [3].

Согласно метрологическим стандартам повторяемость определяется как степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных одним методом, с использованием одного оборудования, на одной поверхности пробы, в одной лаборатории, одним и тем же оператором и практически одновременно, т.е. за максимально короткое время [3]. Под правильностью понимают степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений (или результатов испытаний), к принятому опорному значению [3]. Как правило, контроль правильности проводят выборочным сравнением результатов спектрального анализа проб с результатами химического анализа. Допускается в качестве опорных значений использовать аттестованные значения стандартных образцов (СО) [4]. В процессе измерений необходимо проводить контроль стабильности градуировочных характеристик. Для каждого определения концентрации C проверяется выполнение условия

$$\Delta C = |C_0 - C| \leq \delta_{\text{ст}}, \quad (1)$$

где C_0 — значение концентрации данного элемента в СО, полученное с использованием градуировочной характеристики; $\delta_{\text{ст}}$ — допустимое значение, которое для сталей приведено в стандарте [4].

Исследования проводили с применением вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» [2]. Для проверки повторяемости градуировочных характеристик спектрометра использовали стандартный образец марки УГ20. Аттестованная массовая доля элементов в стандартном образце УГ20 составляет (% масс.): 0,614 С; 0,371 Cr; 0,224 Cu; 0,473 Mn; 0,368 Ni; 0,284 Si.

В качестве меры повторяемости использовали значение относительного среднеквадрати-

ческого отклонения (ОСКО) для 10 параллельных определений каждого из выбранных элементов. Время измерений составило приблизительно 10 мин. Полученные значения повторяемости результатов анализа образца УГ20 приведены в табл. 1.

Анализатор МАЭС, входящий в состав спектрометра «Гранд-Эксперт», регистрирует спектр в широком интервале длин волн, что позволяет определять легирующий элемент, используя несколько гомологических пар спектральных линий одновременно. Полученную таким образом усредненную концентрацию обозначают как «общую».

При проведении измерений необходимо иметь в виду, что под воздействием искрового разряда материал исследуемого образца не только поступает в зону разряда, но и частично оседает на электроде в виде налета, что существенно ухудшает метрологические характеристики измерений, в частности ОСКО. Продолжительные простои в работе спектрометра также отрицательно сказываются на метрологических характеристиках.

Повторяемость характеризует случайную составляющую неопределенности измерений (погрешности), в то время как правильность отражает систематическую неопределенность. В случае, когда случайная составляющая погрешности (неопределенности) больше систематической, суммарную погрешность (расширенную неопределенность) можно уменьшить, увеличив количество параллельных определений, используемых для получения среднего значения. В обратном случае количество параллельных определений можно сделать минимальным.

Вакуумный атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» относится к разряду оптико-электронных приборов, для которых в большинстве случаев проверка временной стабильности параметров прибора является обязательной, например [5]. Оценку долговременной стабильности выполняют, как правило, в течение 1 ч. При этом проводят серию измерений, определяют среднее значение, а также минимальное и максимальное значения для оценки временной стабильности.

Для определения коэффициента временной стабильности $K_{\text{ст}}$ проводили анализ образца УГ20 в течение 1 ч с интервалами 6 мин (общее количество определений $N = 10$). Из полученного массива данных выбирали минимальное (C_{min}) и максимальное (C_{max}) значения концентрации и определяли ее среднее значение (C_{av}). Коэффи-

Таблица 1. Значения ОСКО (%) концентраций элементов образца УГ20, полученные в течение 10 мин непрерывной работы спектрометра

Номер эксперимента	Определяемый элемент (аналитическая линия)				
	C (193,0 нм)	Cr (общая)	Mn (192,1 нм)	Ni (общая)	Si (общая)
1	1,7	0,3	0,34	0,57	1,0
2	1,2	0,4	0,29	0,50	0,8
3	1,6	1,1	0,33	0,67	1,1
4	1,7	0,4	0,29	0,58	0,9
5	1,0	0,4	0,33	0,47	0,7

коэффициент временной стабильности $K_{ст}$ рассчитывали следующим образом:

$$K_{ст} = \frac{1}{2} \frac{C_{\max} - C_{\min}}{C_{av}}. \quad (2)$$

Результаты анализа для нескольких экспериментов приведены в табл. 2.

Полученные результаты проверки повторяемости и временной стабильности можно использовать для оценки неопределенности (погрешности) измерений. Без учета систематической неопределенности суммарная стандартная неопределенность $u(C)$ оценивается как [6]

$$u(C) = \sqrt{(u_r)^2 + (u_t)^2}, \quad (3)$$

где u_r — стандартная неопределенность единичного определения концентрации элемента, полученная при проверке повторяемости в малом масштабе времени (10 мин); u_t — стандартная неопределенность, характеризующая временную стабильность определения концентрации. Величина u_r эквивалентна среднеквадратическому отклонению (СКО)

$$u_r = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (C_i - C_{av})^2}, \quad (4)$$

а u_t вычисляется как [6]

$$u_t = \frac{C_{\max} - C_{\min}}{2\sqrt{3}}. \quad (5)$$

Зная суммарную стандартную неопределенность, рассчитывают расширенную неопределенность измерений $U(C)$

$$U(C) = ku(C), \quad (6)$$

где k — коэффициент охвата, равный 2 при большом количестве измерений, и соответственно относительную расширенную неопределенность $U_{отн}(C)$

$$U_{отн}(C) = U(C)/C_{av}. \quad (7)$$

$U(C)$ характеризует доверительный интервал неопределенности (погрешности) результата определения, соответствующий доверительной вероятности 95 %.

Значения относительной суммарной стандартной и расширенной неопределенностей результатов определения элементов в стандартном образце УГ20 приведены в табл. 3.

Таким образом, проведена проверка повторяемости и временной стабильности результатов определения элементов в стандартном образце

Таблица 2. Результаты анализа образца УГ20

Определяемый элемент (аналитическая линия)	Номер определения	Среднее значение C_{av} , % масс.	Минимальное значение $C_{\min}$, % масс.	Максимальное значение $C_{\max}$, % масс.	Коэффициент временной стабильности $K_{ст}$, %
С (193,0 нм)	1	0,633	0,624	0,648	1,9
	2	0,62	0,601	0,628	2,2
	3	0,636	0,621	0,644	1,8
	4	0,638	0,632	0,65	1,4
Cr (общая)	1	0,368	0,363	0,371	1,1
	2	0,372	0,366	0,375	1,2
	3	0,369	0,366	0,371	0,7
	4	0,368	0,365	0,370	0,7
Mn (192,1 нм)	1	0,456	0,454	0,459	0,6
	2	0,457	0,542	0,459	0,8
	3	0,451	0,448	0,454	0,7
	4	0,452	0,449	0,455	0,7
Ni (общая)	1	0,37	0,367	0,374	0,9
	2	0,373	0,37	0,378	1,1
	3	0,370	0,365	0,374	1,2
	4	0,370	0,365	0,373	1,1
Si (общая)	1	0,281	0,278	0,287	1,6
	2	0,284	0,282	0,288	1,1
	3	0,282	0,279	0,284	0,9
	4	0,281	0,278	0,284	1,1

Таблица 3. Относительная суммарная стандартная $u_{\text{отн}}(C)$ и расширенная $U_{\text{отн}}(C)$ неопределенности результатов определения элементов в стандартном образце УГ20

Характеристика	Определяемый элемент (аналитическая линия)				
	C (193,0 нм)	Cr (общая)	Mn (192,1 нм)	Ni (общая)	Si (общая)
Суммарная стандартная неопределенность $u(C)$, % масс.	0,009	0,003	0,003	0,003	0,004
Расширенная неопределенность $U(C)$, % масс.	0,018	0,006	0,006	0,006	0,008
Относительная суммарная стандартная неопределенность $u_{\text{отн}}(C)$, %	1,5	0,8	0,4	0,7	0,9
Относительная расширенная неопределенность $U_{\text{отн}}(C)$, %	3,0	1,6	0,8	1,4	1,8

стали УГ20. Получены значения стандартной неопределенности, характеризующие повторяемость и временную стабильность, а также расширенной неопределенности результатов определения элементов.

Работа выполнена с использованием вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт» Центра коллективного пользования по стандартизации на базе КТИ НП СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. **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.
2. **Лабусов В. А.** Комплексы приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа на основе спектрометра «Гранд», Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 4. С. 21 – 29.
3. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Основные положения и определения. — М.: Стандартинформ, 2009. — 44 с.
4. ГОСТ Р 54153-2010. Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа. — М.: Стандартинформ, 2012. — 12 с.
5. ГОСТ Р ИСО 11554-2008. Оптика и фотоника. Лазеры и лазерные установки (системы). Методы испытаний лазеров и

измерений мощности, энергии и временных характеристик лазерного пучка. — М.: Стандартинформ, 2008. — 18 с.

6. РМГ 43-2001. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений». — Минск, 2001. — 21 с.

REFERENCES

1. **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].
2. **Labusov V. A.** A Set of Devices for Atomic-Emission Spectral Analysis Based on “Grand” Spectrometer / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 4. P. 21 – 29 [in Russian].
3. State Standard GOST R ISO 5725-1-2002. Accuracy (validity and precision) of methods and measurement results. Part 1. Main provisions and definitions. — Moscow: Standartinform, 2009. — 44 p. [in Russian].
4. State Standard GOST R 54153-2010. Steel. Method of atomic emission spectral analysis. — Moscow: Standartinform, 2012. — 12 p. [in Russian].
5. State Standard GOST R ISO 11554-2008. Optics and photonics. Lasers and laser installations (systems). Methods for lasers, testing and measurements of power, energy, and time characteristics of laser beam. — Moscow: Standartinform, 2008. — 18 p. [in Russian].
6. RMG 43-2001. Guidance on interstate standartization. State system of ensuring the uniformity of measurements. A use of “Guide on the expression of measurement uncertainty”. Minsk, 2001. — 21 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-139-144

ДВУХСТРУЙНАЯ ДУГОВАЯ ПЛАЗМА: МАТРИЧНЫЕ ВЛИЯНИЯ И СПОСОБЫ ИХ ПОДАВЛЕНИЯ

© Наталья Павловна Заксас¹, Александр Федорович Веряскин²¹ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: zak@niic.nsc.ru² Институт автоматики и электрометрии СО РАН, ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

*Статья поступила 3 октября 2018 г. Поступила после доработки 3 октября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Двухструйная дуговая плазма применяется для прямого атомно-эмиссионного анализа порошковых проб. Для нее характерны относительно слабые матричные влияния, что позволяет использовать единые образцы сравнения на основе графитового порошка для анализа проб с неорганической, органической и органоминеральной матрицей. В настоящей работе обсуждены матричные влияния, обусловленные разной термостойкостью и эффективностью испарения проб в плазме, что ограничивает применение единого подхода к анализу проб разной природы. При анализе стандартных образцов геологических проб выделена группа элементов (Al, Ba, Ca, La, Mg, Mn, Sr, Ti, Y), для которых имеет место значительное занижение концентраций. Показано, что для определения редкоземельных элементов следует регистрировать спектры в зоне после слияния струй, обеспечивающей полное испарение этих элементов. При использовании этой зоны наблюдения результаты определения других элементов несколько улучшаются, но не достигают аттестованных значений. Для ускорения испарения образца в плазме проведены эксперименты по выбору условий протекания плазмохимических реакций, позволяющих перевести матричные элементы в более летучие формы. Показано, что добавка гидрофторида аммония к порошковой пробе значительно увеличивает интенсивности линий Al и Ca, прочно связанных с кремниевой матрицей. Неполное испарение наблюдалось и при анализе биологических проб с размером частиц более 100 мкм. Для эффективного разложения органической матрицы в плазме было достаточно уменьшить расход транспортирующего аргона, при этом расход газа зависит от термостойкости и размера частиц пробы. Другим способом улучшения испарения биологических проб является предварительное обугливание.

Ключевые слова: двухструйная дуговая плазма; атомно-эмиссионная спектрометрия; матричные влияния; порошковые пробы; размер частиц; эффективность испарения; геологические пробы; органы животных.

A TWO-JET ARC PLASMA: MATRIX EFFECTS AND WAYS TO THEIR SUPPRESSION

© Nataliya P. Zaksas¹, Aleksandr F. Veryaskin²¹ Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia; e-mail: zak@niic.nsc.ru² Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences; "VMK-Optoelektronika", Novosibirsk, Russia.

Received October 3, 2018. Revised October 3, 2018. Accepted November 25, 2018.

A two-jet plasma is used for direct atomic emission analysis of powdered samples. It is characterized by relatively weak matrix effects, which allows using unified calibration samples on the basis of graphite powder for analysis of the samples with inorganic, organic, and organomineral matrix. In the present paper the effects limiting the usage of the unified approach due to different thermal stability and evaporation efficiency of the samples are discussed. The understated concentrations of a set of elements (Al, Ba, Ca, La, Mg, Mn, Sr, Ti, and Y) were obtained in analysis of certified reference materials of geological samples. It was shown that determination of rare earth elements should be carried out in the region behind the jet confluence providing their complete evaporation. For other elements, registration of the spectra in this region improves the results to some extent but they do not achieve the certified values. To speed up evaporation of these elements, the experimental conditions were chosen for plasma chemical reactions which provide conversion of the matrix elements into more volatile compounds. Addition of ammonium hydrofluoride to powdered sample considerably increased the line intensities of Al and Ca strongly associated with the silicon matrix. Incomplete evaporation was observed in analysis of biological samples with particle size more than 100 µm. A decrease in consumption of carrier argon is quite enough for effective decomposition of the organic matrix in plasma; the value of gas consumption depends on thermal stability

and particle size of the sample. Preliminary sample carbonization is another way to improve evaporation of biological samples.

Keywords: two-jet arc plasma; atomic emission spectrometry; matrix effects; powdered samples; particle size; evaporation efficiency; geological samples; animal organs.

Двухструйная дуговая плазма (ДДП) является мощным источником возбуждения для атомно-эмиссионного спектрального (АЭС) анализа твердых проб разной природы. В настоящее время метод ДДП-АЭС, разработанный в середине 70-х годов прошлого столетия, переживает новый этап своего развития благодаря разработкам компании «ВМК-Оптоэлектроника» [1]. Системы питания нового плазмотрона, регулировки газовых потоков и пробоподачи полностью управляются с помощью компьютера.

Как и любой аналитический метод, ДДП-АЭС имеет свои достоинства и ограничения.

Важным достоинством метода являются относительно слабые матричные влияния по сравнению с другими методами, предназначенными для анализа твердых проб (рентгенофлуоресцентный, АЭС с дугой постоянного тока, лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия и др.). Это снижает требования к образцам сравнения (ОС) при анализе проб разной природы. Нами была показана возможность использования образцов сравнения на основе графитового порошка (ГП) с добавкой 15 % NaCl для анализа высокочистых веществ [2 – 4], биологических [5 – 7] и экологических проб [8]. Разбавление пробы спектроскопическим буфером (ГП + 15 % NaCl) в 2 – 10 раз позволяет нивелировать разницу в поведении элементов при введении в плазму ОС на основе ГП и проб с органической, неорганической и органоминеральной матрицей, что проблематично при использовании вышеупомянутых методов.

Одной из причин слабых матричных влияний является слабая зависимость температуры плазмы от состава пробы. Известно, что наиболее сильное влияние на температуру плазмы в других источниках возбуждения оказывают легкоионизируемые элементы. Черевко с соавторами измеряли температуру в аналитической зоне ДДП

после слияния струй (ЗПС) при введении в плазму ГП и ГП с добавкой 25 % NaF [9]. Схема электродного блока и аналитические зоны ДДП представлены на рис. 1. Было показано, что в присутствии натрия максимальное снижение температуры плазмы (~700 К) имеет место в зоне слияния струй, а дальше по потоку разница в температуре уменьшается и составляет не более 300 К в зоне регистрации спектров. При температуре плазмы в несколько тысяч градусов это очень незначительное изменение.

Двадцать лет спустя мы измерили температуру плазмы в аналитической зоне до слияния струй (ЗДС) при введении в плазму ГП и ГП с разными добавками NaCl (от 10 до 50 %) [10]. Найдено, что в присутствии натрия температура практически не меняется в оптимальной зоне наблюдения и лишь в прилегающей к слиянию зоне уменьшается на 700 К. Таким образом, в разное время разными авторами были получены сопоставимые результаты при использовании разных методик измерения. Для измерения температуры в ЗПС использовали пирометрические пары линий Zn, а в ЗДС температуру измеряли по наклону прямой больцмановского распределения атомов Fe по возбужденным уровням.

Тем не менее хотя матричные влияния в ДДП слабее, чем в других источниках возбуждения для анализа твердых проб, они все же имеют место. В настоящей работе обсуждаются влияния, ограничивающие возможность применения предложенного нами унифицированного подхода к анализу проб разной природы.

Спектральные матричные влияния. Спектральные матричные влияния наблюдаются во всех источниках возбуждения спектров, и зачастую даже высокая разрешающая способность спектрометра не позволяет выделить сигнал аналита из-за спектральных наложений матричных элементов. Так, нами было показано, что метод ДДП-АЭС не может быть использован для прямого многоэлементного анализа высокочистого оксида вольфрама. Даже при 10-кратном разбавлении пробы буфером линии вольфрама перекрывают большинство аналитических линий элементов, в то время как в графитовой дуге спектр этого же образца существенно беднее из-за образования труднолетучего карбида вольфрама в кратере электрода [11]. Графитовая дуга постоянного тока оказалась более подходящим источ-

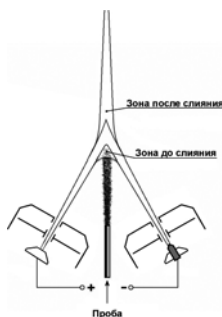


Рис. 1. Электродный блок плазмотрона и аналитические зоны

ником возбуждения для анализа оксида вольфрама. Предложенная нами методика позволяет определять более 30 примесей в оксиде вольфрама с пределами обнаружения (ПО) от 0,01 до 5 мкг/г. ДДП использовали только для определения Mo и Re, образующих, как и W, труднолетучие соединения в кратере электрода.

На примере оксида вольфрама видно, что эффективное испарение матрицы, имеющей многолинейчатый спектр, может существенно осложнить проведение многоэлементного анализа. Для многоэлементного ДДП-АЭС анализа оксида вольфрама разработана методика с отделением основы пробы в виде вольфрамат-иона методом ионной хроматографии [12]. Разработанная методика позволяет анализировать не только оксид вольфрама, но и сцинтилляционные кристаллы вольфрамата кадмия, для которого не описаны методики многоэлементного анализа. Пределы обнаружения 18 элементов лежат в диапазоне 0,5 – 500 нг/г.

Влияние эффективности испарения матрицы. Ранее было показано, что в ДДП имеет место нарушение локального термодинамического равновесия из-за участия метастабильного аргона в процессе ионизации атомов, что ведет к значимой разнице температур возбуждения атомов и ионов ($T_{ат}$ и $T_{ион}$ соответственно) [13]. $T_{ат}$ и $T_{ион}$ железа были измерены вдоль всего плазменного потока [14]. В оптимальной зоне регистрации спектров в ЗДС $T_{ат} = 6000$ К и $T_{ион} = 7900$ К, в ЗПС $T_{ат} = 7000$ К и $T_{ион} = 8000$ К. Температура достигает максимальных значений в области слияния струй: $T_{ат} = 8000$ К и $T_{ион} = 9900$ К. Несмотря на высокую температуру, далеко не все материалы полностью испаряются в плазме, что обусловлено коротким временем пребывания пробы в «горячей» зоне. Если не учитывать тормозные эффекты при столкновении транспортирующего потока с плазменными струями, то при расходе транспортирующего аргона 1 л/мин скорость потока составляет около 10 м/с, т.е. зону наблюдения высотой 1 мм транспортирующий газ проходит за доли миллисекунды, что, конечно, недостаточно для эффективного испарения термостойких материалов. При регистрации спектров в ЗПС проба проходит ЗДС, область слияния струй и часть пути в ЗПС, что обеспечивает более эффективное испарение пробы, но при этом ухудшаются ПО элементов [15]. Для определения низких концентраций элементов предпочтительнее использование ЗДС.

Проблема эффективности испарения особенно актуальна при анализе геологических проб, имеющих сложный минеральный состав. В табл. 1 приведены размеры частиц разных минералов, при которых происходит их полное испа-

рение в ДДП [16]. Видно, что эффективность испарения зависит от химического состава, структуры и размера частиц.

Даже для относительно «мягких» минералов размер частиц не должен превышать 20 – 30 мкм. Для минералов с твердостью 7 и более единиц полное испарение происходит при размере частиц 5 – 10 мкм и менее. В лабораторной аналитической практике для растирания проб обычно используют яшмовые и агатовые ступки, их твердость по шкале Мооса составляет 6,5 – 7,0. Получение мелкодисперсных порошковых проб из минералов с сопоставимой или большей твердостью путем растирания в таких ступках проблематично.

Для получения правильных результатов определения элементов необходимо, чтобы эффективность их испарения из частиц анализируемого материала и образцов сравнения была одинакова. Из-за различия в структуре и минеральном составе термостойкость геологических проб может существенно различаться, поэтому приготовление ОС, близких по химическому составу и термостойкости к анализируемым пробам, является трудновыполнимой задачей. По этой причине анализ геологических проб с использованием ОС на основе ГП в ЗДС, где влияние размера частиц на эффективность испарения значительно сильнее, чем в ЗПС, казался невозможным. Однако анализ стандартных образцов почв [8], донных отложений и других геологических проб показал возможность получения правильных результатов для широкого круга элементов (As, B, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Sn, V, Zn) даже при неполном испарении матрицы, что свидетельствует об их фракционном испарении с частиц пробы. При этом, как правило, занижены концентрации элементов, прочно связанных с матрицей (Al, Ba, Ca, La, Mg, Mn,

Таблица 1. Размеры частиц минералов, при которых происходит их полное испарение в зоне после слияния струй [16]

Минерал	Общая формула	Твердость по шкале Мооса	Элемент	Размер частиц, мкм
Крокоит	$PbCrO_4$	2,5 – 3,0	Cr	20 – 30
Галенит	PbS	2,0 – 3,0	Pb	20 – 30
Целестин	$SrSO_4$	3,0 – 3,5	Sr	10 – 20
Барит	$BaSO_4$	3,0 – 3,5	Ba	20 – 30
Сфалерит	ZnS	3,5 – 4,0	Zn	20 – 30
Вольфрамит	$(Mn, Fe)WO_4$	4,5 – 5,5	W	<5
Датолит	$CaB[SiO_2](OH)$	5,0 – 5,5	B	10 – 20
Берилл	$Be_3Al_3[Si_6O_{18}]$	7,5 – 8,0	Be	<5
Корунд	Al_2O_3	9,0	Al	5 – 10

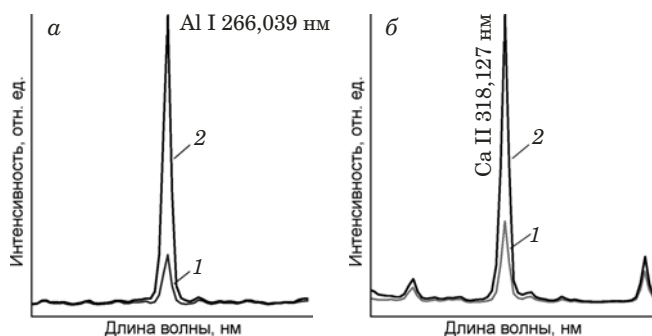


Рис. 2. Аналитические линии Al (а) и Ca (б), полученные для 1 % ГСО 8670 в графитовом порошке в зоне до слияния струй: 1 — без добавки NH_4HF_2 ; 2 — с добавкой 5 % NH_4HF_2

Sr, Ti, Y). Использование ЗПС для регистрации спектров несколько улучшает эффективность испарения этих элементов, но далеко не всегда позволяет достичь их полного испарения. Результаты определения ряда элементов в стандартном образце байкальского ила (БИЛ-1) с использованием ЗДС и ЗПС представлены в табл. 2. Согласно паспортным данным размер 92 % частиц не превышает 25 мкм. Как видно из таблицы, использование ЗПС позволило получить близкие к аттестованным значения концентраций Ca, La и Y. Концентрации Al, Mg и Mn не изменились, а Ba и Sr увеличились, но не достигли аттестованных значений.

Для всех исследованных геологических проб были получены заниженные концентрации La и Y в ЗДС и правильные — в ЗПС. Правильные концентрации Ca в ЗПС были получены для БИЛ-1, но заниженные — для стандартного об-

Таблица 2. Результаты анализа стандартного образца байкальского ила (БИЛ-1), полученные в зонах до и после слияния струй

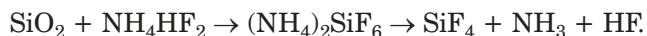
Аналитическая линия, нм	Найдено*		Аттестовано
	Зона до слияния	Зона после слияния	
С, % масс.			
Al I 266,04	2,2	2,2	7,19 ± 0,07
Ca II 318,13	0,53	1,3 ± 0,1	1,31 ± 0,06
Mg I 277,99	0,4	0,4	1,2 ± 0,04
Mn II 260,57	0,18	0,20	0,31 ± 0,02
С, г/т			
Ba II 233,53	170	460	710 ± 70
La II 333,75	6,8	56 ± 6	45 ± 6
Sr II 407,77	85	130	266 ± 30
Y II 332,79	8,3	32 ± 3	30 ± 4

* Относительное стандартное отклонение результатов анализа — 5 – 15 %.

разца БИЛ-2. Таким образом, анализ разных геологических проб показал, что и ЗПС не может обеспечить полного испарения термостойких материалов. Увеличение времени пребывания пробы в плазме может решить проблему определения труднолетучих элементов, но для этого нужны новые технические решения.

Одним из способов, обеспечивающих более эффективное испарение геологических проб в плазме, может быть проведение плазмохимических реакций, в результате которых образуются легколетучие соединения матричных элементов. Оксид кремния является основным компонентом большинства геологических проб. При анализе эссекситового габбро (ГСО 8670), содержащего около 50 % SiO_2 , концентрации Al и Ca были занижены в несколько раз даже при регистрации спектров в ЗПС. Предварительные исследования показали, что использование гидрофторида аммония (NH_4HF_2) в качестве добавки к разбавленной пробе существенно увеличивает интенсивности аналитических линий элементов, связанных с кремниевой матрицей. Такой способ пробоподготовки для кремнийсодержащих матриц представляется перспективным и требует более детального изучения.

Разложение кремниевой матрицы происходит по следующей схеме:



На рис. 2 представлены линии Al и Ca, полученные в ЗДС при введении в плазму 1 % ГСО 8670 в ГП без добавки и с добавкой 5 % NH_4HF_2 .

С проблемой полноты испарения мы столкнулись и при анализе органов животных, имеющих разную структуру и термическую устойчивость. Унифицированную методику с едиными ОС на основе ГП успешно использовали для прямого анализа печени, почек и других органов, высушенные образцы которых легко растереть в ступке из оргстекла в порошок с размером частиц не более 30 мкм. Однако при прямом анализе стандартных образцов мышечных тканей говядины (NIST 8414) и свинины (NCS ZC 81001), а также мозга крыс были получены заниженные результаты [6]. Эластичность мышечных тканей, наличие жира, электростатические взаимодействия не позволяют получить мелкодисперсную пробу; размеры частиц в таких образцах превышают 100 мкм. Проблема их испарения в плазме была решена путем уменьшения расхода транспортирующего аргона. Транспортирующий газ вытесняет воздух из аналитической ЗДС, и при уменьшении его расхода увеличивается концентрация кислорода воздуха в этой зоне, что приводит к более эффективному разложению органической

матрицы с выделением диоксида углерода и воды. Расход транспортирующего газа зависит от природы образца и составляет 0,35 л/мин для мышечных тканей говядины и свинины [6] и 0,6 л/мин для стандартного образца мышц байкальского окуня (БОк-2). Результаты анализа БОк-2, полученные при разном расходе транспортирующего газа, представлены в табл. 3.

Как видно из таблицы, уменьшение расхода транспортирующего аргона на 30 % обеспечило полное разложение мышечных тканей окуня, в то время как для более термостойких мышц говядины и свинины потребовалось уменьшить расход газа более чем в два раза.

Другим способом, обеспечивающим эффективное испарение биологических проб, является процедура предварительного обугливания (не озолнения), что делает ткани более хрупкими и позволяет получить мелкодисперсную пробу при растирании в ступке. Кроме того, обугливание обеспечивает более низкие пределы обнаружения микроэлементов, чем прямой анализ [17].

Таким образом, отделение матрицы, изменение зоны наблюдения и расхода газа, а также проведение плазмохимических реакций могут существенно ослабить матричные влияния, связанные с эффективностью испарения проб в плазме.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Shelpakova I. R., Zaksas N. P., Komissarova L. N., Kovalevskij S. V. Spectral methods for analysis of high-purity gallium with excitation of spectra in the two-jet arc plasmatron / J. Anal. At. Spectrom. 2002. Vol. 17. P. 270 – 273.
3. Заксас Н. П., Комиссарова Л. Н., Шелпакова И. Р. Атомно-эмиссионный спектральный анализ высокочистого диоксида теллура с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазматроне / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 3. С. 240 – 244.
4. Заксас Н. П., Комиссарова Л. Н., Шелпакова И. Р. Анализ индия и его оксида с использованием двухструйного дугового плазматрона / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 89 – 92.
5. Zaksas N. P., Gerasimov V. A., Nevinsky G. A. Simultaneous determination of Fe, P, Ca, Mg, Zn and Cu in whole blood by two-jet plasma atomic emission spectrometry / Talanta. 2010. Vol. 80. P. 2187 – 2190.
6. Zaksas N. P., Nevinsky G. A. Solid sampling in analysis of animal organs by two-jet plasma atomic emission spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2011. Vol. 66. P. 861 – 865.
7. Zaksas N. P., Sultangazieva T. T., Gerasimov V. A. Determination of trace elements in bone by two-jet plasma atomic emission spectrometry / Anal. Bioanal. Chem. 2008. Vol. 391. P. 687 – 693.
8. Zaksas N. P., Veryaskin A. F. Solid sampling in analysis of soils by two-jet plasma atomic emission spectrometry / Anal. Sci. 2017. Vol. 33. P. 605 – 609.

Таблица 3. Результаты прямого анализа (мкг/г) стандартного образца мышц байкальского окуня (БОк-2)

Аналитическая линия, нм	Расход транспортирующего аргона, л/мин		Аттестовано
	0,85	0,60	
Ca II 317,933	730 ± 120	1400 ± 220	1700 ± 300
Cu I 327,395	1,2 ± 0,1	2,0 ± 0,2	1,9 ± 0,3
Fe I 302,063	47 ± 4	49 ± 6	54 ± 11
Mg I 277,98	590 ± 80	1050 ± 110	1030 ± 120
Mn I 279,826	1,2 ± 0,1	1,5 ± 0,3	1,7 ± 0,3
P I 214,914	7200 ± 300	9800 ± 700	9500 ± 500
Zn II 206,200	7,3 ± 1,5	18 ± 4	23 ± 2

9. Черевко А. С., Пикалов В. В., Тагильцев А. П. и др. Зависимость температуры плазменной струи двухструйного плазматрона от потенциала ионизации запыляющего плазму вещества / Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук. 1983. Вып. 6. № 14. С. 80 – 84.
10. Заксас Н. П., Шелпакова И. Р., Герасимов В. А. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазматроне / Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 3. С. 254 – 260.
11. Комиссарова Л. Н., Моисеенко Е. П., Заксас Н. П., Сапрыкин А. И. Прямой атомно-эмиссионный спектральный анализ оксида вольфрама с использованием дуги постоянного тока и двухструйной дуговой плазмы / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 2. С. 73 – 81.
12. Заксас Н. П., Комиссарова Л. Н., Галкин П. С., Зубарева А. П. Атомно-эмиссионный анализ высокочистого оксида вольфрама и кристаллов вольфрамата кадмия с ионообменным отделением вольфрама / Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 1. С. 41 – 46.
13. Zaksas N. P., Gerasimov V. A. Consideration on excitation mechanisms in a high-power two-jet plasma / Spectrochim. Acta. Part B. 2013. Vol. 88. P. 174 – 179.
14. Zaksas N. P. Comparison of excitation mechanisms in the analytical regions of a high-power two-jet plasma / Spectrochim. Acta. Part B. 2015. Vol. 109. P. 39 – 43.
15. Заксас Н. П., Веряскин А. Ф., Лабусов В. А. Аналитические зоны двухструйной дуговой плазмы: достоинства и ограничения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 48 – 52.
16. Черевко А. С. Механизм испарения частиц порошкового анализируемого материала в разряде дугового аргонового двухструйного плазматрона / Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 7. С. 722 – 731.
17. Заксас Н. П., Султангазиева Т. Т., Корда Т. М. Использование двухструйного дугового плазматрона для определения микроэлементного состава порошковых биологических проб / Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 6. С. 632 – 637.

REFERENCES

1. 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].
2. Shelpakova I. R., Zaksas N. P., Komissarova L. N., Kovalevskij S. V. Spectral methods for analysis of high-purity gallium with excitation of spectra in the two-jet arc plasmatron / J. Anal. At. Spectrom. 2002. Vol. 17. P. 270 – 273.
3. Zaksas N. P., Komissarova L. N., Shelpakova I. R. Atomic emission spectral analysis of high purity tellurium dioxide with spectral excitation in a two-jet arc plasmatron / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 3. P. 240 – 244 [in Russian].
4. Zaksas N. P., Komissarova L. N., Shelpakova I. R. Analysis of indium and indium oxide using two-jet arc plasmatron /

- Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special Issue. P. 89 – 92 [in Russian].
5. **Zaksas N. P., Gerasimov V. A., Nevinsky G. A.** Simultaneous determination of Fe, P, Ca, Mg, Zn and Cu in whole blood by two-jet plasma atomic emission spectrometry / *Talanta*. 2010. Vol. 80. P. 2187 – 2190.
 6. **Zaksas N. P., Nevinsky G. A.** Solid sampling in analysis of animal organs by two-jet plasma atomic emission spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B*. 2011. Vol. 66. P. 861 – 865.
 7. **Zaksas N. P., Sultangazieva T. T., Gerasimov V. A.** Determination of trace elements in bone by two-jet plasma atomic emission spectrometry / *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. Vol. 391. P. 687 – 693.
 8. **Zaksas N. P., Veryaskin A. F.** Solid sampling in analysis of soils by two-jet plasma atomic emission spectrometry / *Anal. Sci.* 2017. Vol. 33. P. 605 – 609.
 9. **Cherevko A. S., Pikalov V. V., Tagiltsev A. P., et al.** Dependence of the plasma jet temperature of a two-jet plasmatron on the ionization potential of a dusting substance / *Izv. AN SSSR. Ser. Khim. Nauk.* 1983. Issue 6. N 14. P. 80 – 84 [in Russian].
 10. **Zaksas N. P., Shelpakova I. R., Gerasimov V. A.** Determination of trace elements in different powdered samples by atomic emission spectrometry with spectral excitation in a two-jet arc plasmatron / *J. Anal. Chem.* 2004. Vol. 59. P. 222 – 228.
 11. **Komissarova L. N., Moiseenko E. P., Zaksas N. P., Saprykin A. I.** Direct atomic emission spectral analysis of tungsten oxide using a direct current arc and two-jet arc plasma / *Analit. Kontrol'.* 2010. Vol. 14. N 2. P. 73 – 81 [in Russian].
 12. **Zaksas N. P., Komissarova L. N., Galkin P. S., Zubareva A. P.** Analysis of high-purity tungsten oxide and cadmium tungstate crystals by atomic emission spectrometry using ion exchange tungsten separation / *Analit. Kontrol'.* 2013. Vol. 17. N 1. P. 41 – 46 [in Russian].
 13. **Zaksas N. P., Gerasimov V. A.** Consideration on excitation mechanisms in a high-power two-jet plasma / *Spectrochim. Acta. Part B*. 2013. Vol. 88. P. 174 – 179.
 14. **Zaksas N. P.** Comparison of excitation mechanisms in the analytical regions of a high-power two-jet plasma / *Spectrochim. Acta. Part B*. 2015. Vol. 109. P. 39 – 43.
 15. **Zaksas N. P., Veryaskin A. F., Labusov V. A.** Analytical Zones of High-Power Two-Jet Plasma: Advantages and Limitations / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 48 – 52 [in Russian].
 16. **Cherevko A. S.** Mechanism of the evaporation of particles of powder test materials in the discharge of a two-jet argon arc plasmatron / *J. Anal. Chem.* 2011. Vol. 66. P. 610 – 619.
 17. **Zaksas N. P., Sultangazieva T. T., Korda T. M.** Using a two-jet arc plasmatron for determining the trace element composition of powdered biological samples / *J. Anal. Chem.* 2006. Vol. 61. P. 582 – 587.

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-145-150

К ВОПРОСУ О НАРУШЕНИИ ЛОКАЛЬНОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕ ДУГОВОГО АРГОНОВОГО ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА

© Алла Саввична Черевко, Анна Александровна Морозова

Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: ascherevko@ya.ru

*Статья поступила 10 октября 2018 г. Поступила после доработки 2 ноября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Оценены степень и характер нарушения локального термодинамического равновесия (ЛТР) в аналитической зоне плазменной струи, генерируемой дуговым аргоновым двухструйным плазматроном (ДДП). Использован нетрадиционный способ, основанный на определении неравновесного параметра b_i , равного отношению действительной (определенной экспериментально) заселенности энергетического уровня (n_i) какого-либо элемента к заселенности этого же уровня, вычисленной из уравнения Саха (n_{is}). На примере Ca, Mg и Be установлено ионизирующее отклонение исследуемой плазмы от равновесного состояния, когда имеет место перезаселение только низколежащих атомных уровней. Показана явная зависимость величины b_i от потенциала ионизации рассматриваемого элемента. Результаты интерпретированы в свете усиления роли радиационных процессов при возбуждении спектров в ДДП.

Ключевые слова: дуговой аргоновый двухструйный плазматрон; локальное термодинамическое равновесие; радиационный распад; радиационная рекомбинация; неравновесный параметр.

ON THE VIOLATION OF LOCAL THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM IN THE PLASMA JET OF AN ARGON ARC TWO-JET PLASMATRON

© Alla S. Cherevko, Anna A. Morozova

Institute of Solid Science and Agrochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia; e-mail: ascherevko@ya.ru

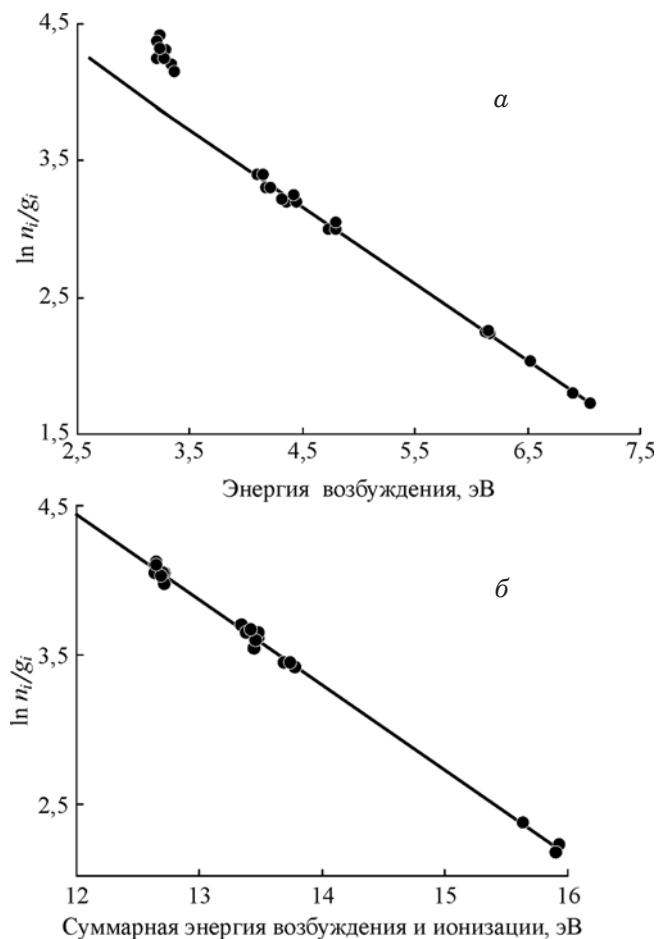
Received October 10, 2018. Revised November 2, 2018. Accepted November 25, 2018.

The degree and nature of the violation of local thermodynamic equilibrium (LTE) in the analytical zone of a plasma jet generated by an argon arc two-jet plasmatron (TJP) was estimated using an unconventional method based on determination of the nonequilibrium parameter b_i equal to the ratio of the experimentally determined actual population of the energy level (n_i) of the element to the population of the same level calculated from the Saha equation (n_{is}). Partial ionizing deviation of plasma under study from the equilibrium state takes place only when low-lying atomic levels are overpopulated. The distinct dependence of b_i on the ionization potential of the considered element (e.g., Ca, Mg, and Be) is shown. The results were interpreted in the light of the increasing role of radiation processes upon excitation of spectra in the argon arc two-jet plasmatron.

Keywords: argon arc two-jet plasmatron; local thermodynamic equilibrium; radiative decay; radiative recombination; nonequilibrium parameter.

В настоящее время в отечественной аналитической практике для многоэлементного атомно-эмиссионного анализа объектов сложного химического состава (горные породы, руды, минералы, почвы, материалы растительного и животного происхождения) в качестве источника возбуждения спектров нашел применение дуговой аргоновый двухструйный плазматрон (ДДП). От зарубежных аналогов ДДП отличается большей мощностью, позволяющей эффективно испарять

не только растворы, но и мелкодисперсные порошки, что важно при рутинном анализе твердых проб. Для управления аналитическим процессом в источниках света необходимо понимание многих фундаментальных аспектов, характеризующих плазму. К базисным понятиям атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) относится представление о локальном термодинамическом равновесии (ЛТР) плазмы. Известно, что в плазме ДДП имеет место нарушение ЛТР, но незна-



Заселенность атомных (а) и ионных (б) энергетических уровней железа

чительное [1, 2]. Это малое отклонение от ЛТР создает принципиальную основу для благоприятных аналитических свойств ДДП: высокая интенсивность ионной эмиссии по сравнению с атомной, низкие пределы обнаружения, слабые матричные помехи, широкий диапазон линейности градуировочных графиков. Однако характер неравновесного состояния плазмы, генерируемой ДДП, изучен недостаточно.

В работе [1] мы оценили степень нарушения ЛТР в аналитической зоне плазменной струи ДДП при заданном (оптимальном для аналитических целей) режиме работы плазменного генератора. Для этой цели использовали традиционный способ, основанный на проверке выполнения Саха – Больцмановского распределения атомов и ионов определенного элемента по энергетическим состояниям. На рисунке представлены заселенности энергетических уровней, соответствующие 25 атомным и 26 ионным линиям железа.

Из рисунка видно, что имеет место нарушение больцмановского распределения только для низколежащих атомных уровней железа. «Тер-

мальным пределом», для которого проявляется отклонение плазмы от равновесного состояния, является энергетический уровень 4,0 эВ. Выше этого уровня атомы находятся в равновесии с ионами в основном состоянии через столкновительную ионизацию и рекомбинацию с электронами. Эти уровни поддерживают заселенность, очень близкую к равновесной. Однако атомы в низколежащих энергетических состояниях не находятся в Саха-равновесии с ионами в основном состоянии, и таким образом эти уровни перезаселены по сравнению с ЛТР. Такое состояние плазмы ДДП, запыленной твердым аэрозолем, определено как состояние частичного локального термодинамического равновесия (чЛТР). Наиболее вероятной причиной этого является нарушение доминирующего влияния столкновительных процессов с электронами. Надо полагать, что радиационные процессы, роль которых в состоянии ЛТР плазмы незначима, начинают вносить заметный вклад в заселение основных и низколежащих энергетических уровней. Настоящая работа является продолжением данного исследования.

Оценка роли радиационных процессов в нарушении равновесного состояния исследуемой зоны плазменной струи. Дальнейшие исследования неравновесного состояния плазмы ДДП проводили, используя метод, предложенный в работе [3]. Для более полной оценки отклонения плазменных источников света от ЛТР предложено использовать параметр b_i (назовем его «неравновесным»), который определяется как отношение действительной (установленной экспериментально) заселенности уровня (n_i) к заселенности этого же уровня, вычисленной из уравнения Саха (n_{is}). Таким образом, $b_i = n_i/n_{is}$. Особенно важен параметр $b_1 = n_1/n_{1s}$ — отклонение заселенности основного состояния атома от равновесного значения. Различают два предельных состояния неравновесной плазмы: если $b_1 > 1$, то плазма пребывает в ионизирующем режиме, а если $b_1 < 1$, то мы имеем дело с рекомбинирующей плазмой. Плазма определяется как ионизирующая, когда ее энергетическое состояние благоприятно для ионного производства. В рекомбинирующей плазме преобладают рекомбинационные процессы, а процессы ионизации протекают слабо. Ясно, что в неравновесной ионизирующей плазме наблюдается избыток атомов в основном состоянии относительно системы, находящейся в состоянии ЛТР (наш случай). В рекомбинирующей плазме основные состояния атома недо-заселены.

Поскольку плотность уровня n_i пропорциональна интенсивности соответствующей линии

[4, 5], на практике вместо параметра b_i удобнее использовать параметр

$$b_r = (I_i/I_a)_{\text{экс}}/(I_i/I_a)_{\text{ЛТР}}, \quad (1)$$

где $(I_i/I_a)_{\text{экс}}$ — ион/атомное отношение интенсивностей линий рассматриваемого элемента, полученное экспериментально, а $(I_i/I_a)_{\text{ЛТР}}$ — ион/атомное отношение интенсивностей линий этого же элемента, вычисленное из уравнения Саха. Показано [6], что параметр b_r обратно пропорционален параметру b_i .

При оценке неравновесного параметра b_r важно определить, что означает равновесное ион/атомное отношение интенсивностей линий $(I_i/I_a)_{\text{ЛТР}}$ по отношению к плазме, которая заведомо является неравновесной. Суть данного понятия убедительно представлена в публикациях, посвященных изучению неравновесного состояния индуктивно-связанной плазмы (ИСП) [3, 6 – 8]. Мы лишь в общих чертах остановимся на этом вопросе. «Для характеристики разряда, работающего при атмосферном давлении и находящегося в ЛТР, необходимо и достаточно изменить только один параметр — электронную плотность (n_e) или электронную температуру (T_e). Этот параметр полностью описывает заселенность уровней как аргона, так и аналита» [3]. Поэтому ключевым моментом для «приписания» характеристик ЛТР неравновесной плазме является определение электронной плотности методом, не зависящим от предположения существования ЛТР (например, по штарковскому уширению H_β линии). Измеренное таким образом значение n_e используют для вычисления по уравнению Саха электронной температуры T_e и $(I_i/I_a)_{\text{ЛТР}}$, присущих некой гипотетической равновесной аргоновой плазме, имеющей подобную электронную плотность. Эта гипотетическая ЛТР плазма затем становится основой для сравнения с реальными заселенностями энергетических уровней, определенными в исследуемой плазме экспериментально. Таким образом, степень отклонения плазмы от ЛТР может быть установлена сравнением экспериментально измеренного ион/атомного отношения интенсив-

ностей линий того или иного элемента с теоретическим равновесным отношением.

Экспериментальная часть. Оценка неравновесного параметра b_r . Эксперимент проводили при условиях, идентичных описанным в работе [1]: сила тока — 80 А; расход плазмообразующего газа (аргона) — 3,0 л/мин; мелкодисперсный исследуемый порошок взмучивали и вводили в плазму под давлением газа (аргона) с помощью специального приспособления; расход газа, транспортирующего порошок в струю плазмы — 1,0 л/мин; исследуемая аналитическая зона плазмы расположена на расстоянии ~10 мм от точки слияния струй (место области слияния струй с максимальным значением фона). Для регистрации спектров использовали аналитический комплекс: спектрометр PGS-2 (решетка 900 штр/мм), оснащенный многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС в комплекте с программным обеспечением «Атом». Это испытанные на практике «компромиссные условия» регистрации и возбуждения спектров при многоэлементном анализе порошковых проб.

Для оценки неравновесного параметра b_r выбраны элементы с различными энергиями ионизации (Ca, Mg и Be), характеристика которых приведена в табл. 1. В плазму вдували смеси, приготовленные на основе спектрально чистого графитового порошка с добавлением оксидов рассматриваемых элементов. Концентрации этих элементов в смеси подбирали таким образом, чтобы значение полезного сигнала (отношения интенсивностей спектральных линий к фону) находилось в пределах прямолинейного участка градуировочного графика. Все экспериментальные данные усредняли по результатам 3 – 5 измерений. Относительное стандартное отклонение полезного сигнала не превышало 0,10 – 0,12.

В задачу настоящего исследования не входило определение электронной плотности в плазменной струе ДДП по штарковскому уширению H_β линии (по техническим причинам это не представлялось возможным). Считали, что в исследуемой зоне ДДП концентрация электронов приблизительно равна $(1 - 5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Полагаем,

Таблица 1. Характеристика атомных и ионных линий Ca, Mg, Be

Элемент и длина волны, нм	Энергия возбуждения, эВ	Энергия ионизации, эВ	$gA \cdot 10^8, \text{ с}^{-1}$	Ссылка
Ca I 422,67	2,93	6,11	6,54	[15]
Ca II 393,37	3,15		5,88	[15]
Mg I 285,21	4,34	7,64	14,85	[16]
Mg II 280,27	4,42		5,32	[16]
Be I 234,86	5,28	9,32	16,4	[17]
Be II 313,11	3,96		2,3	[17]

что эти значения n_e близки к реальным по следующим соображениям. Так, эффективное значение n_e в исследуемой зоне плазменной струи ДДП, полученное при идентичных нашим экспериментальных условиях возбуждения спектров, равно $1,6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [9]. В аналитических зонах ИСП и плазмы, генерируемой дуговым аргоновым трехструйным плазмотроном (ДТП), значения n_e (измеренные по штарковскому уширению H_β линии) примерно одинаковы и находятся на уровне $n \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, несмотря на различные способы генерации и различные конфигурации плазмы в этих источниках света. В обзоре [10] для ДТП в токопроводящих струях $n_e = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а в аналитической зоне — $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Есть основание предположить, что и в ДДП электронная плотность близка к указанным значениям.

Таким образом, $(I_i/I_a)_{\text{ЛТР}}$, электронную температуру T_e и неравновесный параметр b_r вычисляли для четырех значений электронной плотности: $n_e = 5,0 \cdot 10^{14}$; $1,0 \cdot 10^{15}$; $5,0 \cdot 10^{15}$; $1,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Это давало возможность оценить влияние неопределенности в выборе n_e на поведение неравновесного параметра. Как будет показано ниже, несмотря на грубое допущение в оценке электронной плотности, для всех приведенных значений n_e наблюдается основополагающая тенденция в поведении неравновесного параметра b_r .

Электронную температуру T_e вычисляли, используя уравнение Саха. Такой способ определения T_e в неравновесной плазме оправдан при условии, если эта плазма достаточно близка к ЛТР. Близость плазмы ДДП к ЛТР показана выше [1]. Для выбранных значений n_e получили

соответствующие значения T_e : 7317; 7736; 8919; 9546 К. Аналогичные расчеты для $n_e = (1,0 \cdot 10^{14} - 1,0 \cdot 10^{16}) \text{ см}^{-3}$ проведены в работе [11]. Используя эти значения n_e и T_e , рассчитывали значение равновесного ион/атомного отношения для каждого из рассматриваемых элементов по уравнению Саха, представленному в виде [12]

$$(I_i/I_a)_{\text{ЛТР}} = 4,83 \cdot 10^{15}/n_e (A_{qp}g_q/\Lambda_{qp})_{\text{ion}} \times \\ \times (A_{qp}g_q/\Lambda_{qp})_{\text{atom}} T_e^{3/2} \cdot 10^{-5040(E_{\text{ion}} + E_{qi} - E_{qa})/T}, \quad (2)$$

где n_e — электронная плотность (см^{-3}); g_q — статистический вес уровня q атома или иона; A_{qp} — вероятность перехода иона или атома в состоянии q (с^{-1}); E_{ion} — потенциал ионизации атома (эВ); E_{qi} — энергия возбуждения иона в состоянии q (эВ); E_{qa} — энергия возбуждения атома в состоянии q (эВ); T_e — электронная температура.

Уравнение (2) легко получить путем комбинации уравнений Саха и Больцмана, подставив соответствующие константы.

В табл. 2 приведены результаты расчетов $(I_i/I_a)_{\text{ЛТР}}$, экспериментальные значения $(I_i/I_a)_{\text{экс}}$ и неравновесный параметр b_r для выбранных спектральных линий Ca, Mg и Be. Таблица показывает, что экспериментальное ион/атомное отношение интенсивностей для этих элементов меньше вычисленного равновесного отношения. Неравновесный параметр b_r для всех рассматриваемых элементов меньше единицы. При этом отклонение b_r от равновесного значения ($b_r = 1$) невелико, т.е. $0,084 < b_r < 0,95$ в зависимости от элемента и значения n_e . Полученные численные значения неравновесного параметра ($b_r < 1$) подтверждают наши более ранние исследования: запыленная мелкодисперсным аэрозолем аналитическая зона струи плазмы, генерируемой ДДП, пребывает в ионизирующем состоянии чЛТР [1]. Считается, что ионизирующий неравновесный режим формируется в процессе быстрого нагревания плазмы [13] и определяет ее готовность к активной ионизации. В исследуемой плазме это условие реализуется, когда смесь холодного газа и твердого аэрозоля, введенная в разряд, нагревается до температуры окружающей среды.

Следует отметить, что значение b_r зависит от потенциала ионизации рассматриваемого элемента. Так, b_r для бериллия ($E_{\text{ion}} = 9,32$ эВ) намного ближе к единице (т.е. к равновесному значению), чем для магния ($E_{\text{ion}} = 7,64$ эВ) и тем более для кальция ($E_{\text{ion}} = 6,11$ эВ). Следует подчеркнуть, что такая тенденция наблюдается для всех выбранных значений электронной плотности, даже принимая во внимание грубый подход к установлению концентрации электронов

Таблица 2. Значения экспериментального и равновесного ион-атомных отношений интенсивностей линий Ca, Mg, Be и неравновесного параметра b_r

Элемент и длина волны, нм	$(I_i/I_a)_{\text{экс}}$	$(I_i/I_a)_{\text{ЛТР}}$	b_r	$n_e, \text{ см}^{-3}$
Ca I 422,67	21,5	254,97	0,084	$5 \cdot 10^{14}$
Ca II 393,37		238,63	0,09	$1 \cdot 10^{15}$
		208,19	0,10	$5 \cdot 10^{15}$
		197,5	0,11	$1 \cdot 10^{16}$
Mg I 285,21	2,46	10,61	0,23	$5 \cdot 10^{14}$
Mg II 280,27		11,18	0,22	$1 \cdot 10^{15}$
		12,88	0,19	$5 \cdot 10^{15}$
		13,66	0,18	$1 \cdot 10^{16}$
Be I 234,86	1,88	1,96	0,95	$5 \cdot 10^{14}$
Be II 313,11		2,11	0,89	$1 \cdot 10^{15}$
		2,58	0,73	$5 \cdot 10^{15}$
		2,85	0,66	$1 \cdot 10^{16}$

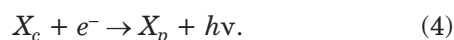
в аналитической зоне исследуемой плазменной струи.

Очевидная зависимость неравновесного параметра от энергии ионизации элемента предполагает, что одной из причин отклонения плазмы ДДП от равновесного состояния является нарушение ионизационного равновесия, увеличивающее заселенности основных и низколежащих атомных энергетических уровней. Как показывает эксперимент, это увеличение тем значительнее, чем меньше потенциал ионизации рассматриваемого элемента.

Обратимся теперь к литературным источникам. Автор работы [14], изучая механизм возбуждения аналита в ИСП, рассчитал скорости всех столкновительных и радиационных процессов для плазмы с $n_e = 3,34 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $T_e = 8200 \text{ К}$. Вывод таков: отклонение от ЛТР в такой плазме происходит вследствие исключительного вклада в заселение основного состояния атома радиационного распада



и радиационной рекомбинации



Ясно, что вклад означенных радиационных процессов в нарушение равновесия в плазме связан с потенциалом ионизации того или иного элемента. С увеличением заселенности основного состояния иона заселенность основного состояния атома также будет увеличиваться. Выбранные значения n_e и T_e близки к соответствующим значениям для исследуемой нами плазменной струи. В связи с этим можно допустить, что полученные нами экспериментальные данные подтверждают основополагающее заключение работы [14].

Таким образом, при возбуждении спектров в ДДП электронные соударения и радиационные процессы одинаково важны. В плазме ДДП перезаселение низколежащих уровней происходит вследствие радиационного распада (3) высоковозбужденных уровней и радиационной рекомбинации (4). Для элементов с более низким потенциалом ионизации перезаселение низколежащих уровней проявляется в большей степени. При более детальном и глубоком изучении этого вопроса, если будет установлено количественное соотношение между действительной и равновесной заселенностями в ДДП, поведение исследуемых элементов может стать предсказуемым. Необходимо дальнейшее изучение механизма возбуждения спектров в плазменной струе ДДП. Выявление преобладающих процессов в плазме и поиск пути воздействия на них представляется важным

в свете совершенствования аналитических возможностей метода АЭС с ДДП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черевко А. С. Исследование степени нарушения локального термодинамического равновесия в аналитической зоне дугового аргонового двухструйного плазматрона / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 42 – 47.
2. Zaksas N. P., Gerasimov V. A. Consideration on excitation mechanisms in a high-power two-jet plasma / Spectrochim. Acta. 2013. Vol. 88. P. 174 – 179.
3. Raaymakers I. J. M. M., Boumans P. W. J. M., Van Der Sijde B., Schram D. C. A theoretical study and experimental investigation of non-LTE phenomena in an inductively-coupled argon plasma — I. Characterization of the discharge / Spectrochim. Acta. 1983. Vol. 38B. N 5 – 6. P. 697 – 706.
4. Drawin H. W. High pressure — high temperature. Vol. 2. 1970. — 359 p.
5. Walker Z., Blades M. W. Measurement of excited state level populations for atomic and ionic iron in the inductively coupled plasma / Spectrochim. Acta. 1986. Vol. 41B. N 8. P. 761 – 775.
6. Caughlin B. L., Blades M. W. Analyte ionization in the inductively coupled plasma / Spectrochim. Acta. 1985. Vol. 40B. N 10 – 12. P. 1539 – 1554.
7. Schram D. C., Raaymakers I. J. M. M., Van Der Sijde B., et al. Approaches for clarifying excitation mechanisms in spectrochemical excitation sources / Spectrochim. Acta. 1983. Vol. 38B. N 11/12. P. 1545 – 1557.
8. Caughlin B. L., Blades M. W. An evaluation of ion-atom emission intensity ratios and local thermodynamic equilibrium in an argon inductively coupled plasma / Spectrochim. Acta. 1984. Vol. 39B. N 12. P. 1583 – 1602.
9. Тагильцева Е. А., Тагильцев А. П., Зуев Б. К. Оценка электронной концентрации в плазме дуги двухструйного плазматрона. / Научные ведомости БелГУ. 2008. Т. 49. № 9. С. 172 – 176.
10. Miller M., Zander A. T. Thermal pinch effect in the argon plasma / Spectrochim. Acta. 1986. Vol. 41B. N 5. P. 453 – 459.
11. Blades M. W., Lee Nelson. A spatial study of electron density and analyte emission in a d.c. argon plasma / Spectrochim. Acta. 1984. Vol. 39B. N 7. P. 879 – 890.
12. Boumans P. W. J. M., de Boer F. J. An experimental study of a 1-kW, 50-MHz RF inductively coupled plasma with pneumatic nebulizer, and a discussion of experimental evidence for a non-thermal mechanism / Spectrochim. Acta. 1977. Vol. 32B. P. 365 – 395.
13. Parc C. Calculation of radiative properties of nonequilibrium hydrogen plasma / Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1979. Vol. 22. P. 101 – 112.
14. Lovett R. J. A rate model of inductively coupled argon plasma analyte spectra / Spectrochim. Acta. 1982. Vol. 37B. N 11. P. 969 – 985.
15. Wiese W. L., Martin G. A. Wavelengths and transition probabilities for atoms and ions. Part II. — Washington: NSRDS — NBS 68, 1980. — 148 p.
16. Корлисс Ч., Бозман У. Вероятности переходов и силы осцилляторов 70 элементов. — М.: Мир, 1968. — 562 с.
17. Wiese W. L., Smith V. W., Glennon B. M. Atomic transition probabilities. Vol. 1. — Washington, DC: U. S. Department of Commerce, 1966. — 169 p.

REFERENCES

1. Cherevko A. S. Study of the degree of violation of local thermodynamic equilibrium in analytical zone of two-jet plasmatron / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 42 – 47 [in Russian].
2. Zaksas N. P., Gerasimov V. A. Consideration on excitation mechanisms in a high-power two-jet plasma / Spectrochim. Acta. 2013. Vol. 88. P. 174 – 179.
3. Raaymakers I. J. M. M., Boumans P. W. J. M., Van Der Sijde B., Schram D. C. A theoretical study and experimental

- investigation of non-LTE phenomena in an inductively-coupled argon plasma — I. Characterization of the discharge / *Spectrochim. Acta*. 1983. Vol. 38B. N 5 – 6. P. 697 – 706.
4. **Drawin H. W.** High pressure — high temperature. Vol. 2. 1970. — 359 p.
 5. **Walker Z., Blades M. W.** Measurement of excited state level populations for atomic and ionic iron in the inductively coupled plasma / *Spectrochim. Acta*. 1986. Vol. 41B. N 8. P. 761 – 775.
 6. **Caughlin B. L., Blades M. W.** Analyte ionization in the inductively coupled plasma / *Spectrochim. Acta*. 1985. Vol. 40B. N 10 – 12. P. 1539 – 1554.
 7. **Shram D. C., Raaymakers I. J. M. M., Van Der Sijde B., et al.** Approaches for clarifying excitation mechanisms in spectrochemical excitation sources / *Spectrochim. Acta*. 1983. Vol. 38B. N 11 – 12. P. 1545 – 1557.
 8. **Caughlin B. L., Blades M. W.** An evaluation of ion-atom emission intensity ratios and local thermodynamic equilibrium in an argon inductively coupled plasma / *Spectrochim. Acta*. 1984. Vol. 39B. N 12. P. 1583 – 1602.
 9. **Tagil'ceva E. A., Tagil'cev A. P., Zuev B. K.** Evaluation of electron density in the two-jet plasmatron arc plasma / *Nauch. Vedom. BelGU*. 2008. Vol. 49. N 9. P. 172 – 176 [in Russian].
 10. **Miller M., Zander A. T.** Thermal pinch effect in the argon plasma / *Spectrochim. Acta*. 1986. Vol. 41B. N 5. P. 453 – 459.
 11. **Blades M. W., Lee Nelson.** A spatial study of electron density and analyte emission in a d.c. argon plasma / *Spectrochim. Acta*. 1984. Vol. 39B. N 7. P. 879 – 890.
 12. **Boumans P. W. J. M., de Boer F. J.** An experimental study of a 1-kW, 50-MHz RF inductively coupled plasma with pneumatic nebulizer, and a discussion of experimental evidence for a non-thermal mechanism / *Spectrochim. Acta*. 1977. Vol. 32B. P. 365 – 395.
 13. **Parc C.** Calculation of radiative properties of nonequilibrium hydrogen plasma / *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 1979. Vol. 22. P. 101 – 112.
 14. **Lovett R. J.** A rate model of inductively coupled argon plasma analyte spectra / *Spectrochim. Acta*. 1982. Vol. 37B. N 11. P. 969 – 985.
 15. **Wiese W. L., Martin G. A.** Wavelengths and transition probabilities for atoms and ions. Part II. — Washington: NSRDS — NBS 68, 1980. — 148 p.
 16. **Corliss Ch. H., Bozman W. R.** Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements. — Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office. — 562 p.
 17. **Wiese W. L., Smith V. W., Glennon B. M.** Atomic transition probabilities. Vol. 1. — Washington, DC: U. S. Department of Commerce, 1966. — 169 p.