

# ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 10 2019  
Том 85

Основан в январе 1932 г.

Адрес издательства  
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ»

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 «Заводская лаборатория.  
Диагностика материалов» включен  
в список изданий, рекомендованных  
ВАК при защите кандидатских  
и докторских диссертаций.

Учредитель

© ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», 2019

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

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 20.10.2019  
Формат 60 × 88 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Бумага мелованная.  
Офсетная печать.  
Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

ЗАВОДСКАЯ  
ЛАБОРАТОРИЯ  
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Логотип “Заводская лаборатория. Диагностика материалов®” является зарегистрированной торговой маркой ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ». Все права охраняются законом.

## СОДЕРЖАНИЕ

### АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Еськина В. В., Барановская В. Б., Филатова Д. Г., Осипова А. А., Карпов Ю. А. Анализ наноматериалов на основе оксида индия и оксида цинка методом атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с электротермической атомизацией и источником непрерывного спектра . . . . . 5
- Палесский С. В., Николаева И. В. Градуировочные стандартные образцы для многоэлементного анализа силикатных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором . . . . . 12
- Алиева Ф. С., Мамедова Ф. О., Бахманова Ф. Н., Юсипов Ю. А., Чырагов Ф. М. Фотометрическое определение микроколичеств меди (II) в пирите . . . . . 23

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

#### ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Галкин М. Л. Влияние экспонирования тест-пластин на погрешность определения коррозионного воздействия охлаждающей жидкости . . . . . 29
- Потрахов Н. Н., Бессонов В. Б., Ободовский А. В., Грязнов А. Ю., Клонов В. В., Мазуров А. И. Установки для рентгеновского контроля (обзор) . . . . . 35
- Обмен опытом
- Косьянов П. М. Исследование калий-натриевых и кальций-натриевых полевых шпатов рентгеновскими методами . . . . . 43

#### МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Махутов Н. А., Гаденин М. М. Унификация методов расчетов и испытаний на прочность, ресурс и трещиностойкость . . . . . 47
- Ботвина Л. Р., Шувалов А. Н., Тютин М. Р., Петерсен Т. Б., Левин В. П., Федоров М. В. Влияние размера образца на механические и акустические характеристики бетона . . . . . 55
- Голубев Д. С., Быгин Н. В., Будаева В. В., Скиба Е. А. Методика испытаний на растяжение гидратированных гель-пленок бактериальной целлюлозы . . . . . 64

### ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

- Дюмаева И. В., Мошкова М. В. Лабораторные информационные системы — путь к упрощению процедуры аккредитации . . . . . 70
- Иванов А. Д., Минаев В. Л., Вишняков Г. Н. Неразрушающий контроль изделий, изготовленных с использованием аддитивного производства, оптическими методами . . . . . 76

## Редакционная коллегия:

Главный редактор

**КАРПОВ Юрий Александрович**,  
академик РАН, ИОНХ РАН  
им. Н. С. Курнакова, Москва

**АЛЫМОВ Михаил Иванович**,  
чл.-корр. РАН, ИСМАН,  
Черноголовка Московской обл.

**БАРИНОВ Сергей Миронович**,  
чл.-корр. РАН, ИМЕТ РАН, Москва

**БЕРТО Филиппо**,  
профессор Норвежского университета науки и  
технологии, Норвегия, Тронхейм

**БУБЛИК Владимир Тимофеевич**,  
профессор докт. физ.-мат. наук, МИСиС,  
Москва

**ГРИГОРОВИЧ Константин Всеволодович**,  
чл.-корр. РАН, ИМЕТ РАН, Москва

**ДЕДОВ Алексей Георгиевич**,  
акад. РАН, РГУНиГ им. И. М. Губкина, Москва

**ЖУКОВА Валентина Анатольевна**,  
профессор Университета страны басков,  
Испания, Сан-Себастьян

**ЗОЛОТОВ Юрий Александрович**,  
академик РАН, МГУ им. М. В. Ломоносова,  
Москва

**ИСАЕВ Лев Константинович**,  
докт. техн. наук, ВНИИМС, Москва

**КАЗАРЯН Сергей Гургенович**,  
профессор Лондонского имперского  
колледжа, Великобритания, Лондон

**КАЦКОВ Дмитрий Алексеевич**,  
профессор Технического университета, ЮАР,  
Претория

**КЛЮЕВ Владимир Владимирович**,  
академик РАН,  
ЗАО НИИМ МНПО «Спектр»

**КОЖАК Дражан**,  
профессор Университета имени Йосипа Юрая  
Штротмайера, Хорватия, Осиек

**КУСЕЛЬМАН Илья**,  
докт. техн. наук, Израиль, Модии

**МАТВИЕНКО Юрий Григорьевич**,  
профессор докт. техн. наук,  
Институт машиноведения  
им. А. А. Благонравова РАН, Москва

**МАТЮНИН Вячеслав Михайлович**,  
профессор докт. техн. наук,  
Национальный исследовательский  
университет «МЭИ», Москва

**МАХУТОВ Николай Андреевич**,  
чл.-корр. РАН, Институт машиноведения  
им. А. А. Благонравова РАН, Москва

**МОРОЗОВ Евгений Михайлович**,  
профессор докт. техн. наук,  
Московский инженерно-физический  
институт (МИФИ), Москва

**МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич**,  
профессор Автономного университета  
Барселона, Испания

**НОВИКОВ Дмитрий Александрович**,  
чл.-корр. РАН, Институт проблем  
управления им. В. А. Трапезникова РАН,  
Москва

**НОСОВА Марина Евгеньевна**,  
заместитель главного редактора

**ОРЛОВ Александр Иванович**,  
профессор докт. техн. наук, докт. экон. наук,  
МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва

**ШПИГУН Олег Алексеевич**,  
чл.-корр. РАН,  
МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

## 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), чл.-корр. РАН  
М. И. АЛЫМОВ, 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*

№ 10 2019  
VOL. 85

# ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

A MONTHLY SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL ON ANALYTICAL CHEMISTRY, PHYSICAL, MATHEMATICAL, AND MECHANICAL METHODS OF RESEARCH, AS WELL AS THE CERTIFICATION OF MATERIALS

**Published since 1932**

## Publisher Address:

JSC "Izdatel'stvo "TEST-ZL"  
Baykov Institute  
of Materials Science  
49, Leninsky prosp.  
Moscow 119334, Russia,  
"Zavodskaya laboratoriya.  
Diagnostics materialov"

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.

Founder  
© TEST-ZL Publishing, LLC, 2019

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

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 20.10.2019  
Format 60 × 88 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Paper coated.  
Offset printing.  
Conditional printed sheets 9.5  
The price is negotiable  
Proofreading by L. I. Sazhina

ЗАВОДСКАЯ  
ЛАБОРАТОРИЯ  
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

## Contents

### SUBSTANCES ANALYSIS

- Eskina V. V., Baranovskaya V. B., Filatova D. G., Osipova A. A., Karpov Yu. A.** Analysis of nanomaterials based on indium and zinc oxides by high resolution continuum source atomic absorption spectrometry . . . . . 5
- Palesskiy S. V., Nikolaeva I. V.** Calibration standard samples for multi-element analysis of silicate rocks using inductively coupled plasma — mass spectrometry with laser ablation . . . . . 12
- Aliyeva F. S., Mamedova F. O., Bahmanova F. N., Yusibov Yu. A., Chyragov F. M.** Photometric determination of copper (II) microquantities in pyrite . . . . . 23

### STRUCTURE AND PROPERTIES INVESTIGATION

#### PHYSICAL METHODS OF INVESTIGATION AND MONITORING

- Galkin M. L.** The impact of the number of exposures of the test-plates on the error of determination of corrosion effect of the cooling liquid . . . . . 29
- Potrakhov N. N., Bessonov V. B., Obodovskiy A. V., Gryaznov A. Yu., Klonov V. V., Mazurov A. I.** Design of X-ray units for inspection applications (review) . . . . . 35
- Exchange of Experience
- Kosianov P. M.** Study of potassium-sodium and calcium-sodium field spars using x-ray methods . . . . . 43

#### MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Makhutov N. A., Gadenin M. M.** Unification of the calculation methods and tests for strength, life time and crack resistance . . . . . 47
- Botvina L. R., Shuvalov A. N., Tyutin M. R., Petersen T. B., Levin V. P., Fedorov M. V.** Effect of the sample size on the mechanical and acoustic characteristics of concrete. . . . . 55
- Golubev D. S., Bychin N. V., Budaeva V. V., Skiba E. A.** Tensile test for hydrated gel-films of bacterial cellulose. . . . . 64

### COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

- Dyumaeva I. V., Moshkova M. V.** Laboratory Information Management Systems: a way to simplify the accreditation procedure . . . . . 70
- Ivanov A. D., Minaev V. L., Vishnyakov G. N.** Non-destructive optical testing of the products obtained using additive manufacturing . . . . . 76

## Editorial Board:

*Editor-in-chief*

**KARPOV Yuri A.,**

Academician of RAS, Kurnakov Institute of general and inorganic chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: karpov-yury@yandex.ru

**ALYMOV Mikhail I.,**

Corresponding member of RAS, Merzanov Institute of Structural Micro kinetics and Material Science, Chernogolovka, Russia

**BARINOV Sergey M.,**

Corresponding member of RAS, A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Research, Moscow, Russia

**BERTO Filippo,**

Prof., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norge

**BUBLIK Vladimir T.,**

Prof., National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia

**GRIGOROVICH Konstantin V.,**

Corresponding member of RAS, A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Research, Moscow, Russia

**DEDOV Alexey G.,**

Academician of RAS, Gubkin Russian State Oil and Gas University, Moscow, Russia

**ZHUKOVA Valentina A.,**

Prof., University of the Basque Country, San Sebastian, Spain

**ZOLOTOV Yuri A.,**

Academician of RAS, M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia

**ISAEV Lev K.,**

Doctor of Technical Sciences, All-Russian Research Institute of Metrological Service, Moscow, Russia; e-mail: isaev-vm@vniims.ru

**KAZARIAN Sergei G.,**

Prof., Imperial College London, London, UK

**KATSKOV Dmitry A.,**

Prof., Technical University of Pretoria, Pretoria, SAR

**KLYUEV Vladimir V.,**

Academician of RAS, Scientific Research Introscopy Institute "SPEKTR," Moscow, Russia

**KOŽAKH Dražan,**

Prof., J. J. Strossmayer University of Osijek, Croatia

**KUSELMAN Ilya,**

Independent Consultant on Metrology, Modiin, Israel

**MATVIENKO Yuri G.,**

Prof., Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

**MATYUNIN Vyacheslav M.,**

Prof., National Research "Moscow Power Engineering Institute," Moscow, Russia

**MAKHUTOV Nikolay A.,**

Corresponding member of RAS, Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences Russian Federation, Moscow, Russia; e-mail: imash-ru@mail.ru

**MOROZOV Evgeny M.,**

Prof., National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Russia

**MURAVIEV Dmitry N.,**

Prof., Autonomous University of Barcelona, Spain

**NOVIKOV Dmitry A.,**

Corresponding member of RAS, V. A. Trapeznikov Institute of Control Sciences, Moscow, Russia; e-mail: novikov@ipu.ru

**NOSOVA Marina E.,**

Deputy Editor-in Chief

**ORLOV Alexander I.,**

prof., Bauman Moscow State Technical University, Russia

**SHPIGUN Oleg A.,**

corresponding member of RAS, M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia; e-mail: shpigun@igic.ras.ru

## 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); Corresponding Member of RAS **M. I. Alymov**; 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*

**Анализ вещества****Substances analysis**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-10-5-11>**АНАЛИЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИНДИЯ И ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ И ИСТОЧНИКОМ НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА**

© **Василина Витальевна Еськина<sup>1,2\*</sup>, Василиса Борисовна Барановская<sup>1–3</sup>, Дарья Геннадьевна Филатова<sup>4</sup>, Алеся Андреевна Осипова<sup>4</sup>, Юрий Александрович Карпов<sup>1–3</sup>**

<sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4; \*e-mail: vasilina92@mail.ru;

<sup>2</sup> Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Россия, 119017, Москва, Большой Толмачевский переулок, д. 5 стр. 1.

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, ул. Ленинские горы, д. 1-3.

*Статья поступила 26 июля 2019 г. Поступила после доработки 26 июля 2019 г.  
Принята к публикации 20 августа 2019 г.*

Наноматериалы на основе оксидов цинка и индия можно модифицировать путем внесения добавок (модификаторов) для получения необходимых электрических или оптических свойств: например, специфичность этих наноматериалов по отношению к токсичным газам обеспечивают посредством иммобилизации на поверхности ZnO и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наночастиц Au, Ag и др. Важную роль при этом играет контроль состава этого материала для установления зависимости «содержание модификаторов — функциональные свойства». Данная работа посвящена разработке методического подхода к многоэлементному определению добавок (далее по тексту — модификаторы) Ag, Au и матричных элементов в наноматериалах на основе оксидов цинка и индия методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТААС) и источником непрерывного спектра. Матрицей синтезированных наноматериалов (НМ) является соответствующий оксид с возможным дефицитом кислорода из-за температурных условий синтеза (300 – 700 °С), а содержание модификаторов (Ag, Au) изменяется от 1 до 3 % масс. Найдены наиболее подходящие условия пиролиза и атомизации для последовательного многоэлементного атомно-абсорбционного анализа: температура пиролиза при определении Ag, Au (для обоих оксидов), In и Zn составляет 1000, 1600, 1200 и 900 °С соответственно; температура атомизации при определении Ag, Au (для НМ на основе оксида индия), Au (для НМ на основе оксида цинка), In и Zn — 1800, 2200, 2100, 2200 и 1500 °С соответственно. Достигнута точность определения аналитов 1 – 4 % отн. Правильность результатов подтверждена методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Разработанная методика позволяет контролировать состав синтезированных наноматериалов для их более эффективного применения в производстве химических сенсоров при обнаружении таких вредных соединений, как CO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, а также в фотовольтаике.

**Ключевые слова:** атомно-абсорбционная спектроскопия высокого разрешения; электротермическая атомизация; источник непрерывного спектра; наноматериалы; оксид цинка; оксид индия; модификаторы.

## ANALYSIS OF NANOMATERIALS BASED ON INDIUM AND ZINC OXIDES BY HIGH RESOLUTION CONTINUUM SOURCE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

© Vasilina V. Eskina<sup>1,2\*</sup>, Vasilisa B. Baranovskaya<sup>1–3</sup>, Daria G. Filatova<sup>4</sup>, Alesya A. Osipova<sup>4</sup>, Yury A. Karpov<sup>1–3</sup>

<sup>1</sup> National University of Science and Technology “MISIS”, 4 Leninskiy prospect, Moscow, 119049, Russia; \*e-mail: vasilina92@mail.ru

<sup>2</sup> State Research and Design Institute of Rare-Metal Industry “Giredmet”, 5 – 1 B. Tolmachevsky lane, Moscow, 119017, Russia.

<sup>3</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 31 Leninskiy prospect, Moscow, 119991, Russia.

<sup>4</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, GSP-1, 1-3 Leninskiye Gory, Moscow, 119991, Russia.

*Received July 26, 2019. Revised July 26, 2019. Accepted August 20, 2019.*

The properties of nanostructured materials based on zinc and indium oxides can be modified by adding alloying elements to obtain the necessary electrical or optical properties. For example, the specificity of the chemical properties of ZnO and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the determination of toxic gases is achieved by immobilizing Au, Ag, etc. nanoparticles on their surface. Control of the material composition plays an important role in determining the dependence between the dopant content and functional properties of the materials. The study is aimed at the development of a methodical approach to the multi-element determination of catalytic dopants (Ag, Au) and matrix elements in nanostructured tin and indium oxides atomic using continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR CS GFAAS). The matrix of the synthesized nanostructured materials (NM) is formed by the corresponding oxide with possible oxygen deficiency occurred due to the temperature conditions of synthesis (300 – 700°C), and the content of additives (Ag, Au) being varied from 1 to 3 % wt. Pyrolysis and atomization conditions for sequential multi-element atomic absorption analysis are determined. The most suitable pyrolysis temperatures upon HR CS GFAAS determinations of Ag and Au (for both In and Zn oxides), are 1000, 1600, 1200 and 900°C, respectively. The most suitable atomization temperatures for ETAAS-NIS determinations of Ag, Au (for indium oxide based NM, Au (for zinc oxide based NM), In, and Zn are 1800, 2200, 2100, 2200, and 1500°C, respectively. The accuracy of analyte determination reached 1 – 4 % rel. The correctness of the results was proved by inductively coupled plasma mass spectrometry. The developed method provides control of the composition of synthesized nanostructured materials for their more efficient use in photovoltaics, as well as in production of chemical sensors for detection of harmful compounds like CO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>.

**Keywords:** high resolution atomic absorption spectrometry; electrothermal atomization; continuum source; nanomaterials; indium oxide; zinc oxide; modifiers.

### Введение

Применение наноматериалов (НМ) на основе полупроводниковых оксидов цинка и индия в солнечной энергетике, в создании высокочувствительных газовых сенсоров, устройств спинтроники и во многих других областях современной индустрии чрезвычайно актуально. Эти оксиды, обладающие особенной кристаллической структурой и уникальными полупроводниковыми, пьезо- и пирозлектрическими свойствами, характеризуются высоким значением коэффициента пропускания в видимой области электромагнитного спектра и низким электрическим сопротивлением — порядка  $10^{-3}$  –  $10^{-4}$  Ом · см [1], что предопределяет их высокую востребованность. Ультрадисперсные порошки наноматериалов полупроводниковых оксидов обладают сенсорными характеристиками, превосходящими современные аналоги, высокой долговременной стабильностью параметров при работе в широком диапазоне условий окружающей среды.

Металлооксидные полупроводники в нанокристаллическом состоянии — In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO извест-

ны в качестве чувствительных элементов химических газовых сенсоров резистивного типа. Достоинствами полупроводниковых химических газовых сенсоров являются их высокая чувствительность, низкое энергопотребление и миниатюрность. Но до сих пор подобные сенсоры находили лишь ограниченное применение из-за низкой селективности. Усложнение химического состава и структуры металлооксидных полупроводниковых газочувствительных материалов позволяет в значительной степени повысить селективность сенсоров на их основе [2, 3].

Наноматериалы на основе оксидов цинка и индия можно модифицировать введением различных добавок для получения необходимых электрических или оптических свойств: например, специфичность этих НМ по отношению к токсичным газам обеспечивают путем иммобилизации на поверхности ZnO и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наночастиц Au, Ag и др. [4 – 6]. Важную роль при этом играет контроль состава этого материала для установления зависимости «содержание модификаторов — функциональные свойства» [7].

Следует отметить, что химические способы получения новых материалов не могут гарантировать количественный и воспроизводимый перенос модификатора на матрицу. В результате его содержание в конечном продукте может значительно отличаться от внесенного при синтезе. Для характеристики новых материалов чаще всего используют метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРЭС) [8, 9]. Однако результаты количественного анализа этим методом зависят от состояния поверхности и пористости образца, микронеоднородности, состава матрицы. Часть факторов можно учесть, используя стандартные образцы состава, но для новых материалов такие образцы отсутствуют. Кроме того, приводимые результаты анализа, как правило, не включают метрологических характеристик и могут служить только для примерной оценки содержания компонентов. Ранее нами был предложен новый подход к определению Au и Co в порошковых суспензиях  $\text{SnO}_2$  без разложения методом атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения с электротермической атомизацией (ЭТААС) и источником непрерывного спектра [10]. Важное преимущество данного метода в том, что с погрешностью не более 4 % мы определили не только добавки 0,3 % Au и 4 % Co, но и макрокомпонент Sn в образцах. Показано, что определение можно проводить по стандартным элементным растворам сравнения, а правильность результатов подтверждена с помощью анализа растворов проб после разложения методом ИСП-МС. Данный метод успешно использован нами при анализе материалов на основе ZnO методом РФА-ПВО [11] и для определения золота [12].

В данной работе предложен подход к многоэлементному определению модификаторов (Ag, Au) и матричных элементов (In, Zn) в наноматериалах на основе оксидов цинка и индия методом ЭТААС высокого разрешения с источником непрерывного спектра с применением современного программного обеспечения, который позволяет добиться метрологических характеристик определения, удовлетворяющих требованиям работы с наноматериалами.

## Экспериментальная часть

*Растворы, реагенты и объекты исследования.* Объектами аналитического исследования являются наноматериалы на основе оксида цинка и оксида индия, модифицированные добавками Au и Ag и синтезированные в процессе распылительного пиролиза прекурсоров в пламени [13, 14].

Для получения градуировочной зависимости растворы сравнения готовили путем разбавления

исходных стандартных образцов с концентрацией 1000 мг/л (High-Purity Standards, США) 2 %-ной HCl.

Деионизированную воду с удельным сопротивлением 18,2 МОм · см получали с использованием системы Barnstead Nanopure Analytical (Thermo Scientific, США).

При определении Ag, Au и In методом ЭТААС с источником непрерывного спектра использовали химический модификатор 0,1 %  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  производства High Purity Standards (США), а при определении Zn — смесь 0,1 %  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  и 5 %  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  в соотношении 100:1.

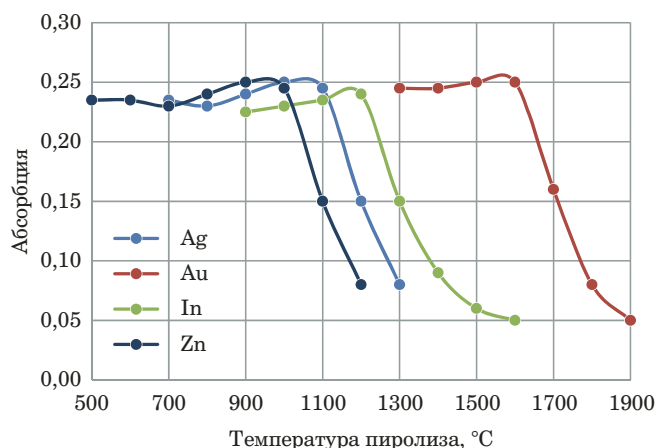
Пробы растворяли в азотной (65 % GR ISO, Merck) и соляной (37 % GR ISO, Merck) кислотах.

*Аппаратура.* В работе использовали атомно-абсорбционный спектрометр ContrAA 600 с источником сплошного спектра (AnalytikJena, Германия), который оснащен ксеноновой лампой с короткой дугой, создающей горячую фокусную точку (горячее пятно), двойным монохроматором с высокой разрешающей способностью и CCD-детектором. Комбинация двух монохроматоров (с призмой и дифракционной решеткой эшелле) обеспечивает разрешение  $\lambda/\Delta\lambda = 145\,000$ , что соответствует получению спектральной ширины линии <2 пм на один элемент изображения (пиксель) при длине волны 200 нм.

Система печи снабжена графитовой трубкой с контактными площадками (с внешней стороны) для равномерного поперечного нагрева. Жидкие образцы вводили микродозатором MPE 60 (Analytik Jena, Германия). В качестве продувочного газа и защитного газа использовали аргон (99,998 %, НИИ КМ, Россия).

Правильность результатов анализа НМ контролировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500C (Япония) с программным обеспечением ChemStation (версия G1834B) software package (Agilent Technologies). Параметры прибора указаны в работе [15]. Определение элементов проводили по изотопам  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{109}\text{Ag}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{68}\text{Zn}$ ,  $^{113}\text{In}$ , свободным от полиатомных и изобарных наложений в выбранных условиях.

Для приготовления растворов сравнения и разбавления анализируемых растворов использовали дозатор объемом 100 – 1000 мкл производства LabMate (Польша), дозаторы объемом 1 – 5 мл и 20 – 200 мкл Thermo Scientific (Ленпинет), одноразовые наконечники (VWR, США), центрифужные полипропиленовые пробирки объемом 15 мл (Greiner Bio — One GmbH, Германия), микропробирки (Eppendorf) объемом 2 мл. Образцы взвешивали на весах Sartorius 1702MP8 (Германия) с точностью взвешивания  $\pm 0,1$  мг.



**Рис. 1.** Зависимость абсорбции элементов от температуры пиролиза при определении методом ЭТААС с источником непрерывного спектра

**Fig. 1.** Dependence of the absorbance on the pyrolysis temperature for the elements determined by HR CS GFAAS

*Подготовка и анализ проб наноматериалов на основе ZnO и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* Навеску пробы массой 0,002 – 0,004 г помещали в полипропиленовую пробирку объемом 2 мл и добавляли 1 мл царской водки. После окончания реакции раствор разбавляли деионизированной водой так, чтобы концентрация элемента-основы не превышала 1000 мкг/л. Растворение образцов в царской водке для определения золота и серебра в целях интенсификации проводили в ультразвуковой ванне Sonorex RK (Bandelin, Германия).

Для выбора аппаратных режимов определения аналитов в пробах использовали солянокислые модельные растворы:

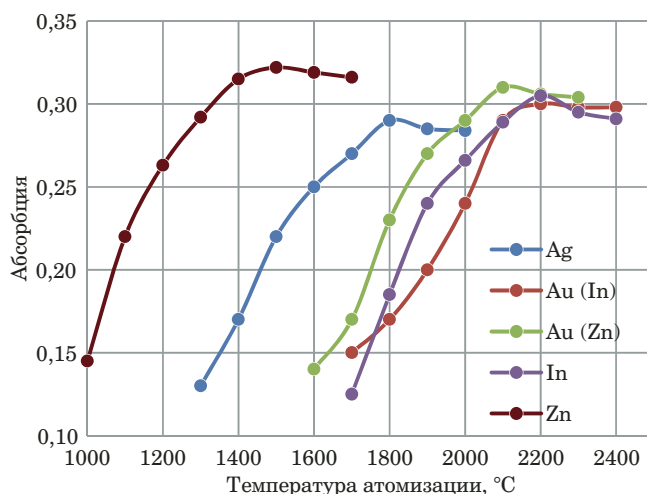
1) раствор, содержащий 500 мкг/л стандартного раствора индия и по 50 мкг/л золота и серебра;

2) раствор, содержащий 500 мкг/л стандартного раствора цинка и 50 мкг/л золота.

Содержание элементов в модельных растворах коррелировало с содержанием в реальных пробах: для In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 50 мкг/л Ag, 50 мкг/л Au, 500 мкг/л In; для ZnO — 50 мкг/л Au, 500 мкг/л Zn.

Пробы высушивали в соответствии со стандартной программой спектрометра, что обеспечивает полное высушивание аликвоты без кипения и получение результатов измерения с высокими показателями повторяемости.

Для оценки пределов обнаружения аналитов использовали раствор контрольного опыта — 2 %-ный раствор HNO<sub>3</sub>. По рекомендации Международного союза прикладной химии ИЮПАК [16 – 18] пределы обнаружения элементов рассчитывали по 3S-критерию для 10 параллельных определений поправки холостого опыта. Для оценки пределов определения методом ЭТААС



**Рис. 2.** Зависимость абсорбции элементов от температуры атомизации при определении методом ЭТААС с источником непрерывного спектра

**Fig. 2.** Dependence of the absorbance on the atomization temperature for the elements determined by HR GF AAS

с источником непрерывного спектра использовали такие же модельные растворы, как и при выборе аппаратных режимов. Модельный раствор вносили в электротермический атомизатор и измеряли поглощение определяемых элементов. Поглощение, полученное от данного фонового раствора (холостого опыта), использовали при расчете пределов определения аналитов по 10S-критерию для 10 параллельных измерений сигнала фона от приготовленного модельного раствора.

## Обсуждение результатов

*Общий химический состав наноматериалов на основе ZnO и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* Матрицей синтезированных новых материалов является соответствующий оксид с возможным дефицитом кислорода из-за температурных условий синтеза (300 – 700 °C), а содержание модификаторов (Ag, Au) составляет от 1 до 3 % масс.

*Выбор аппаратных режимов для определения аналитов.* Полученные экспериментальные данные по установлению температур пиролиза аналитов представлены на рис. 1.

Из данных рис. 1 видно, что наиболее подходящими температурами стадии пиролиза при определении Ag, Au (для обоих оксидов), In и Zn методом ЭТААС с источником непрерывного спектра являются 1000, 1600, 1200 и 900 °C соответственно.

Экспериментальные данные по установлению температур атомизации аналитов представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что наиболее подходящими температурами стадии атомизации при опреде-

**Таблица 1.** Температурно-временная программа определения аналитов методом ЭТААС с источником непрерывного спектра**Table 1.** Temperature-time program of analyte determination using HR CS GFAAS

| Аналит<br>(матрица) | Стадия              |                  |                     |                  |                     |                  |                     |                  |
|---------------------|---------------------|------------------|---------------------|------------------|---------------------|------------------|---------------------|------------------|
|                     | Высушивание         |                  | Пиролиз             |                  | Атомизация          |                  | Очистка кюветы      |                  |
|                     | $T, ^\circ\text{C}$ | $\tau, \text{c}$ | $T, ^\circ\text{C}$ | $\tau, \text{c}$ | $T, ^\circ\text{C}$ | $\tau, \text{c}$ | $T, ^\circ\text{C}$ | $\tau, \text{c}$ |
| Ag                  | 80                  | 20               | 350                 | 20               | 1800                | 11               | 2450                | 5                |
|                     | 90                  | 20               | 1000                | 12               |                     |                  |                     |                  |
|                     | 110                 | 10               |                     |                  |                     |                  |                     |                  |
| Au (In)             | 80                  | 20               | 350                 | 20               | 2200                | 8                | 2450                | 5                |
|                     | 90                  | 20               | 1600                | 19               |                     |                  |                     |                  |
|                     | 110                 | 10               |                     |                  |                     |                  |                     |                  |
| Au (Zn)             | 80                  | 20               | 350                 | 20               | 2100                | 10               | 2450                | 5                |
|                     | 90                  | 20               | 1600                | 19               |                     |                  |                     |                  |
|                     | 110                 | 10               |                     |                  |                     |                  |                     |                  |
| In                  | 80                  | 20               | 350                 | 20               | 2200                | 11               | 2450                | 5                |
|                     | 90                  | 20               | 1200                | 13               |                     |                  |                     |                  |
|                     | 110                 | 10               |                     |                  |                     |                  |                     |                  |
| Zn                  | 80                  | 20               | 350                 | 20               | 1500                | 7                | 2450                | 5                |
|                     | 90                  | 20               | 900                 | 36               |                     |                  |                     |                  |
|                     | 110                 | 10               |                     |                  |                     |                  |                     |                  |

**Таблица 2.** Пределы обнаружения, определения и параметры градуировочных зависимостей**Table 2.** HR CS GFAAS: calibration parameters, detection and determination limits

| Параметры                 | Аналит (матрица) |         |         |         |         |
|---------------------------|------------------|---------|---------|---------|---------|
|                           | Ag               | Au (In) | Au (Zn) | In      | Zn      |
| Длина волны, нм           | 328,068          | 242,795 |         | 303,935 | 213,857 |
| LOD, мкг/мл               | 0,1              | 0,2     |         | 0,5     | 0,03    |
| LOQ, мкг/мл               | 0,5              | 0,9     | 0,8     | 1       | 0,08    |
| Линейный диапазон, мкг/мл | LOQ-20           | LOQ-100 |         | LOQ-100 | LOQ-1   |
| Коэффициенты корреляции   | 0,9902           | 0,9991  |         | 0,9919  | 0,9982  |

лении Ag, Au (для НМ на основе оксида индия), Au (для НМ на основе оксида цинка), In и Zn являются 1800, 2200, 2100, 2200 и 1500 °C соответственно.

Обобщенные результаты по экспериментально установленным условиям определения элементов методом ЭТААС с источником непрерывного спектра представлены в табл. 1.

*Пределы обнаружения, пределы определения и параметры градуировочной зависимости.* С использованием фоновых растворов и модельных проб оценили пределы обнаружения (LOD) и определения (LOQ), которые наряду с параметрами градуировочных зависимостей приведены в табл. 2.

*Определение аналитов методом ЭТААС с источником непрерывного спектра в модельных смесях и наноматериалах на основе ZnO и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* Отмечено отсутствие матричных интерфе-

ренций, о чем свидетельствуют результаты анализа, приведенные в табл. 3, 4 наряду со спектрами образцов. Из представленных спектров видно, что вблизи аналитических линий отсутствуют какие-либо линии других элементов.

Согласно полученным результатам (см. табл. 3, 4) определение Ag, Au, In и Zn в модельных образцах НМ возможно с относительным стандартным отклонением (ОСКО) 3,2, 3 и 3 % соответственно.

Растворив пробы по описанной выше методике и используя установленные температурно-временные условия определения (см. табл. 1), растворы проб наноматериалов на основе оксидов цинка и индия проанализировали методом ЭТААС с источником непрерывного спектра.

Полученные результаты представлены в табл. 5: для контроля их правильности образцы также проанализировали методом ИСП-МС.

**Таблица 3.** Результаты определения Ag, Au и In методом ЭТААС с источником непрерывного спектра в модельных смесях на основе оксида индия**Table 3.** The results of HR CS GFAAS determination of Ag, Au and In in the indium oxide based model mixtures

| Аналит | Введено, мкг/л | Найдено, мкг/л | 3D-спектр |
|--------|----------------|----------------|-----------|
| Ag     | 50             | $50,0 \pm 1,6$ |           |
|        | 45             | $45,0 \pm 1,3$ |           |
| Au     | 50             | $50 \pm 1$     |           |
|        | 45             | $45 \pm 1$     |           |
| In     | 500            | $500 \pm 16$   |           |
|        | 400            | $400 \pm 12$   |           |

**Таблица 4.** Результаты определения Au и Zn методом ЭТААС с источником непрерывного спектра в модельных смесях на основе оксида цинка**Table 4.** The results of HR CS GFAAS determination of Au and Zn in model zinc oxide based mixtures

| Аналит | Введено, мкг/л | Найдено, мкг/л | 3D-спектр |
|--------|----------------|----------------|-----------|
| Au     | 50             | $50 \pm 1$     |           |
|        | 45             | $45,0 \pm 0,9$ |           |
| Zn     | 500            | $500 \pm 15$   |           |
|        | 400            | $400 \pm 10$   |           |

**Таблица 5.** Результаты определения аналитов (% масс.) в НМ методами ЭТААС с источником непрерывного спектра и ИСП-МС ( $n = 4$ ;  $P = 0,95$ )**Table 5.** The results of analyte determination (% wt.) in advanced nanomaterials using HR CS GFAAS and ICP-MS methods ( $n = 4$ ;  $P = 0.95$ )

| Номер пробы<br>(матрица)      | ЭТААС |      |    |    | ИСП-МС |      |    |    |
|-------------------------------|-------|------|----|----|--------|------|----|----|
|                               | Ag    | Au   | In | Zn | Ag     | Au   | In | Zn |
| 1 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) | 0,24  | 0,39 | 82 | —  | 0,23   | 0,40 | 82 | —  |
| 2 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) | 0,28  | 0,40 | 85 | —  | 0,29   | 0,40 | 86 | —  |
| 3 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) | 0,22  | 0,42 | 84 | —  | 0,22   | 0,41 | 85 | —  |
| 4 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) | 0,25  | 0,38 | 81 | —  | 0,25   | 0,37 | 79 | —  |
| 5 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) | 0,28  | 0,39 | 85 | —  | 0,27   | 0,38 | 84 | —  |
| 1 ( $\text{ZnO}$ )            | —     | 3,7  | —  | 79 | —      | 3,8  | —  | 79 |
| 2 ( $\text{ZnO}$ )            | —     | 3,5  | —  | 81 | —      | 3,4  | —  | 80 |
| 3 ( $\text{ZnO}$ )            | —     | 3,8  | —  | 80 | —      | 3,8  | —  | 81 |
| 4 ( $\text{ZnO}$ )            | —     | 4,0  | —  | 76 | —      | 4,0  | —  | 76 |
| 5 ( $\text{ZnO}$ )            | —     | 4,2  | —  | 80 | —      | 4,3  | —  | 80 |

**Примечание.** ОСКО для ЭТААС с источником непрерывного спектра составляет 1 – 4 %.

Как видно из табл. 5, полученные результаты свидетельствуют об успешном определении как модификаторов, так и матрицы (Ag, Au, In в  $\text{In}_2\text{O}_3$  и Au, Zn в  $\text{ZnO}$ ) методом ЭТААС с источником непрерывного спектра. Из сопоставления с результатами ИСП-МС определения аналитов в образцах можно сделать вывод, что результаты обоих методов различаются незначимо. Это свидетельствует о перспективности применения предложенного подхода для анализа наноматериалов на основе оксидов индия и цинка.

## Заключение

Таким образом, предложенный методический подход с применением атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с электротермической атомизацией и источником непрерывного спектра позволяет совместно определять модификаторы (Ag, Au) и матричные элементы (In, Zn) в наноматериалах на основе оксидов цинка и индия с высокой точностью и достаточной чувствительностью. Это дает возможность контролировать состав синтезированных наноматериалов для их более эффективного применения в производстве химических сенсоров при обнаружении таких вредных соединений, как  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , а также в фотовольтаике.

## Благодарности

Статья подготовлена при поддержке гранта РФФИ 17-03-01014 и с использованием оборудования ЦКП — ИАСЦ института «Гиредмет».

## ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Sosnin D. V., Kudryashov D. A., Gudovskikh S. A., Zelen-tsov K. S. Electrical and optical properties of nanosized films of doped zinc and indium oxides deposited by RF magnetron sputtering at room temperature / *Tech. Phys. Letters*. 2015. Vol. 11. N 8. P. 804 – 806. DOI: 10.1134/S1063785015080325.
2. Krivetskiy V. V., Rummyantseva M. N., Gaskov A. M. Chemical modification of nanocrystalline tin dioxide for selective gas sensors / *Russ. Chem. Rev.* 2013. Vol. 82. N 10. P. 917 – 941. DOI: 10.1070/RC2013v082n10ABEH004366.
3. Krivetskiy V., Ponzoni A., Comini E., et al. Selectivity Modification of  $\text{SnO}_2$ -Based Materials for Gas Sensor Arrays / *Electroanalysis*. 2010. Vol. 22. N 23. P. 2809 – 2816. DOI: 10.1002/elan.201000277.
4. Xu L., Zhang H., Tian Y., et al. Photochemical synthesis of  $\text{ZnO@Au}$  nanorods as an advanced reusable SERS substrate for ultrasensitive detection of light-resistant organic pollutant in wastewater / *Talanta*. 2019. Vol. 194. P. 680 – 688. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.10.060.
5. Vorobyeva N., Rummyantseva M., Filatova D. et al. Highly Sensitive  $\text{ZnO}(\text{Ga}, \text{In})$  for Sub-ppm Level  $\text{NO}_2$  Detection: Effect of Indium Content / *Chemosensors*. 2017. Vol. 5. N 2. P. 18(1) – 18(11). DOI: 10.3390/chemosensors5020018.
6. An S., Park S., Ko H., et al. Enhanced ethanol sensing properties of multiple networked Au-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanotube sensors / *J. Phys. Chem. Solids*. 2013. Vol. 74. N 7. P. 979 – 984. DOI: 10.1016/j.jpcs.2013.02.016.
7. Naberezhnyi D., Rummyantseva M., Filatova D., et al. Effects of Ag Additive in Low Temperature CO Detection with  $\text{In}_2\text{O}_3$  Based Gas Sensors / *Nanomaterials*. 2018. Vol. 8. N 10. P. 801(1) – 801(15). DOI: 10.3390/nano8100801.
8. Mishra R. K., Zachariah A. K., Thomas S. (eds.). Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial. In book: *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*. Chapter 12. P. 383 – 405. — Amsterdam: Elsevier, 2017. DOI: 10.1016/B978-0-323-46141-2.00012-2.
9. Pathak T. K., Kroon R. E., Swart H. C. Photocatalytic and biological applications of Ag and Au doped  $\text{ZnO}$  nanomaterial synthesized by combustion / *Vacuum*. 2018. Vol. 157. P. 508 – 513. DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.09.020.
10. Filatova D. G., Eskina V. V., Barampovskaya V. B., et al. Determination of gold and cobalt dopants in advanced materials based on tin oxide by slurry sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / *Spectrochim. Acta, Part B*. 2018. Vol. 140. P. 1 – 4. DOI: 10.1016/j.sab.2017.12.003.
11. Filatova D. G., Alov N. V., Vorobyeva N. A., et al. Quantification of modifiers in advanced materials based on zinc oxide by total reflection X-ray fluorescence and inductively coupled plasma mass spectrometry / 2016. Vol. 118. P. 62 – 65. DOI: 10.1016/j.sab.2016.02.008.
12. Turkin A. A., Chizhov A. S., Seregina I. F., et al. Determination of Gold and Antimony in Advanced Materials Based on Tin Dioxide Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / *Inorg. Mater.* 2015. Vol. 51. N 14. P. 1420 – 1422. DOI: 10.1134/S0020168515140113.
13. Tricoli A., Graf M., Pratsinis S. E. Optimal doping for enhanced  $\text{SnO}_2$  sensitivity and thermal stability / *Adv. Funct. Mater.* 2008. Vol. 18. P. 1969 – 1976. DOI: 10.1002/adfm.200700784.
14. Mädler L., Roessler A., Pratsinis S. E., et al. Direct formation of highly porous gas-sensing films by in situ thermophoretic deposition of flame-made  $\text{Pt/SnO}_2$  nanoparticles / *Sens Actuators B*. 2006. Vol. 114. N 1. P. 283 – 295. DOI: 10.1016/j.snb.2005.05.014.
15. Krotova A. A., Prikhodko K. Ya., Vladimirova S. A., Filatova D. G. Determination of nickel, zinc and cobalt in advanced materials based on  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  and  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  by inductively coupled plasma mass spectrometry and X-ray fluorescence / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 1. P. 10 – 13 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-I-10-13.
16. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis. II. Data interpretation. Analytical chemistry division / *Spectrochim. Acta, Part B*. 1978. Vol. 33. N 6. P. 241 – 245. DOI: 10.1016/0584-8547(78)80044-5.
17. Currie L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995) / *Pure Appl. Chem.* 1995. Vol. 67. N 10. P. 1699 – 1723. DOI: 10.1351/pac199567101699.
18. Mocak J., Bond A. M., Mitchell S., Scollary G. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques (Technical Report) / 1997. *Pure Appl. Chem.* 1997. Vol. 69. N 2. P. 297 – 328. DOI: 10.1351/pac199769020297.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-10-12-22>

## ГРАДУИРОВОЧНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА СИЛИКАТНЫХ ПОРОД МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ЛАЗЕРНЫМ ПРОБООТБОРОМ

© **Станислав Владиславович Палесский\***,  
**Ирина Викторовна Николаева**

Институт геологии и минералогии СО РАН им. В. С. Соболева, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. акад. Коптюга, д. 3;  
\*e-mail: stas@igm.nsc.ru

*Статья поступила 19 июня 2019 г. Поступила после доработки 5 июля 2019 г.  
Принята к публикации 24 июля 2019 г.*

Проведено сравнение разных стандартных образцов — искусственного стекла SRM-612 (Standard Reference Material) и природного состава СГ-1А, СГ-3, СТ-1А и СГД-1А, используемых для внешней градуировки при элементном анализе силикатных пород в виде сплавленных стекол методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (МС-ИСП с ЛА). Цель работы — выбор наиболее подходящих образцов для построения градуировочной зависимости при определении основных и примесных элементов и применение этой методики МС-ИСП с ЛА для массового анализа. Результаты исследования показали, что использование для внешней градуировки стандартных образцов природного состава с уровнем содержания Si и Fe, близким к содержанию этих элементов в анализируемых образцах, позволяет определять как основные, так и примесные элементы в стеклах с меньшей погрешностью, чем при использовании для градуировки искусственного стекла SRM-612. Применение внутренних стандартов в обоих случаях приводит к снижению систематической погрешности анализа, связанной с изменениями выхода абляции и инструментальных параметров в процессе МС-ИСП измерения. Правильность определения 28 элементов доказана сравнением результатов анализа четырех стандартных образцов с принятыми значениями. На основе установленных закономерностей выбраны градуировочные стандартные образцы для анализа проб неизвестного состава методом МС-ИСП с ЛА. Полученные результаты анализа шести проб неизвестного состава в пределах погрешности совпадают с результатами определения основных элементов методом рентгенофлуоресцентного анализа и примесных элементов в растворах методом МС-ИСП. Уточнение содержания примесных элементов в ранее аттестованных стандартных образцах природного состава позволяет использовать их для градуировки при массовом анализе геологических пород. Разработанная методика МС-ИСП с ЛА является экспрессным способом определения широкого набора элементов, в частности РЗЭ, в силикатных породах и может применяться для массового анализа без дополнительной пробоподготовки образцов после рентгенофлуоресцентного анализа.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; лазерная абляция; стандартные образцы; градуировочные стандартные образцы; внешняя градуировка.

## CALIBRATION STANDARD SAMPLES FOR MULTI-ELEMENT ANALYSIS OF SILICATE ROCKS USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA — MASS SPECTROMETRY WITH LASER ABLATION

© **Stanislav V. Palesskiy\***, **Irina V. Nikolaeva**

Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, 3 Akad. Koptyuga prosp., Novosibirsk, 630090, Russia; \*e-mail: stas@igm.nsc.ru

*Received June 19, 2019. Revised July 5, 2019. Accepted July 24, 2019.*

A comparison of different standard samples — artificial glass SRM-612 (Standard Reference Material) and standard samples of natural composition SG-1A, SG-3, ST-1A and SGD-1A — used for external calibration in the elemental analysis of silicate rocks in the form of fused glasses by inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation (LA-ICP-MS) is carried out with a goal of selecting the most suitable samples for plotting calibration dependence upon determination of the major and trace elements when using LA-ICP-MS for routine analysis. The results showed that the error of determination for both major and trace elements is lower (compared to SRM-612) when external calibration is carried out using the refer-

ence materials of natural composition with Si and Fe contents close to those in the analyzed samples. The use of internal standards in both cases decreases the systematic error attributed to the drift of LA parameters and different ablation yields. The correctness of the determination of 28 elements is proved in comparison of the results of the analysis of four standard samples with the reference values. The obtained results are used to select calibration standards for LA-ICP-MS analysis of the samples of unknown composition. The results of analysis of six samples of unknown composition match to the error limit the results of X-ray fluorescence analysis (major elements) and ICP-MS (trace elements in solutions). Refining of the content of trace elements in the previously certified reference materials allows them to be used for calibration in routine analysis of geological rocks. The developed LA-ISP-MS technique is a rapid method for determination of a wide range of elements, in particular rare earth elements, in silicate rocks and can be used for routine analysis without additional sample preparation after X-ray fluorescence analysis.

**Keywords:** inductively coupled plasma mass spectrometry; laser ablation; reference materials; calibration standards; external calibration.

## Введение

Достижения современной геохимии в значительной мере связаны с развитием физических методов анализа пород и минералов. Наиболее распространенным методом анализа геологических образцов долгое время являлся рентгенофлуоресцентный (РФА). Подготовка проб в виде сплавленных стекол или прессованного порошка для этого метода анализа отличается простотой и экспрессностью, однако достигаемые пределы обнаружения, особенно при определении таких важных для геохимии элементов, как редкоземельные (РЗЭ), оказываются недостаточно низкими [1 – 3]. Использование в геохимических исследованиях высокочувствительного метода многоэлементного анализа — масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) — обеспечивает пределы обнаружения этих элементов в растворах на уровне до  $10^{-13}$  г/мл. Но именно стадия разложения твердого образца и полного перевода в раствор определяемых элементов при соблюдении жестких требований к кислотности ( $<5\%$ ) и общему солевому составу анализируемых растворов ( $<0,1\%$ ) представляет при МС-ИСП анализе наибольшую сложность [4, 5].

Использование специальной лазерной установки в сочетании с ИСП-масс-спектрометром позволяет проводить анализ твердых образцов без длительной стадии перевода определяемых элементов в раствор [1 – 3, 6 – 8]. МС-ИСП с лазерной абляцией (ЛА) используют как для локального анализа мономинеральных фракций [8, 9], так и для определения валового элементного состава пород [1 – 3, 10 – 18], приготовленных для анализа в виде прессованных порошков [10] или стекол, сплавленных с флюсом [1 – 3, 11 – 15] и без него [16, 17].

Наиболее эффективным приемом подготовки пород для анализа с ЛА является использование стекол, уже приготовленных для РФА сплавлением навески измельченного образца с мета- или тетраборатом лития в разных соотношениях. В сравнении с МС-ИСП анализом растворов та-

кой способ пробоподготовки устраняет проблему нестабильности растворов, уменьшает уровень спектральных наложений при измерениях и существенно увеличивает скорость анализа, а в сочетании с РФА обеспечивает расширение набора определяемых из одной навески элементов без дополнительных стадий химической подготовки [1 – 3, 11 – 13].

Несмотря на описанные достоинства применения МС-ИСП с ЛА для анализа геологических образцов, получение корректных количественных результатов в этом случае связано с определенными трудностями. На точность элементного анализа влияют многие факторы, включая инструментальные параметры и условия проведения ЛА, чувствительность и разрешение масс-спектрометра, элементное фракционирование, состав матрицы и инструментальный дрейф чувствительности, а также уровень аттестации стандартных образцов, используемых для градуировки, и выбор внутреннего стандарта, применяемого для коррекции полученных результатов [6 – 8, 18 – 19].

Наиболее серьезным ограничением метода является фракционирование элементов, которое наряду с матричным влиянием с трудом поддается количественной оценке [1, 6, 9, 14, 19 – 22]. В связи с этим для получения достоверных результатов при ЛА следует особое внимание уделять выбору для внешней градуировки подходящих стандартных образцов с точно известным составом и желательно с подобной матрицей, а также корректировать полученные результаты с помощью внутренних стандартов — элементов, входящих в состав анализируемых образцов и определенных независимым методом или введенных непосредственно перед сплавлением [18 – 22, 24].

В качестве стандартных образцов для градуировки при ЛА чаще всего используют гомогенные искусственные стеклянные образцы серии SRM 610 – 617 (NIST, США), гораздо реже — стекла, полученные из геологических стандартных образцов природного состава BCR-2G,

BHVO-2G, BIR-2G [18, 20]. Преимуществом наиболее широко используемых стекол SRM 610 и SRM 612 являются точно известные высокие содержания около 60 однородно распределенных микроэлементов (400 – 500 мкг/г для SRM 610 и 30 – 40 мкг/г для SRM 612), однако макросостав стекол отличается от состава природных минералов и пород. Это может привести к серьезным аналитическим проблемам, связанным с фракционированием элементов, что особенно сильно проявляется при использовании лазеров с длиной волны 266 нм и выше [13, 20, 21, 24].

Применение градуировки на основе геологических стекол природного состава приводит к снижению погрешности анализа силикатных минералов или стекол, однако проблемы в этом случае могут возникнуть в связи с низким уровнем содержания некоторых элементов и большой погрешностью их определения [16, 18, 20, 24].

Правильный выбор внутреннего стандарта является очень важным фактором, влияющим на правильность аналитических результатов. В связи с этим элемент, выбранный в качестве внутреннего стандарта, должен быть равномерно распределен, характеризоваться достаточно высоким уровнем содержания для точного определения как методом МС-ИСП с ЛА, так и независимым методом (например, РФА), и поведением при ЛА, подобным поведению аналитов. В работе [24] указано, что кальций является одним из лучших внутренних стандартов для определения редкоземельных и щелочноземельных элементов, так как эти элементы имеют близкие индексы фракционирования.

При проведении количественного анализа боратных стекол методом МС-ИСП с ЛА градуировку чаще всего проводят с использованием серии стандартных стекол SRM 610 – 614 с разными внутренними стандартами — Li, Si, Ca [3],  $^{43}\text{Ca}$  [11],  $^{88}\text{Sr}$  [13]. С другой стороны, в работах [2 – 5, 7, 12], учитывая различие состава стекол геологических пород и стекла SRM по основным элементам, указывают на необходимость использования для градуировки стандартных геологических образцов природного состава, приготовленных в виде сплавленных стекол, как и анализируемые образцы.

В настоящей работе реализованы оба эти подхода в целях выбора наиболее подходящего для определения широкого набора элементов в силикатных породах с помощью МС-ИСП с ЛА и применения этой методики для массового анализа.

### Экспериментальная часть

Объектами анализа выбраны стандартные геологические образцы состава естественных

горных пород: граниты СГ-1а, СГ-3, габбро СГД-1а, трапп СТ-1а (Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН) и природные образцы неизвестного состава из коллекции д. г.-м. н. О. М. Туркиной и д. г.-м. н. Н. Н. Крука (ИГМ СО РАН).

Для МС-ИСП с ЛА были использованы боратные стекла, приготовленные в лаборатории рентгеноспектральных методов анализа ИГМ СО РАН сплавлением указанных образцов с флюсом (66,67 % тетрабората лития; 32,83 % метабората лития и 0,5 % бромида лития) в соотношении 1:9 (общая масса смеси составляет 5 г) в платиновых тиглях в индукционной печи Lifumat-2,0-Ox (Linn High Therm GmbH) при 1000 °С.

Выполняли также анализ растворов после разложения образцов в соответствии с методикой [25].

Все измерения выполнены с помощью ИСП-масс-спектрометра высокого разрешения ELEMENT (Finnigan Mat, Германия) с установкой для ЛА UP-213 (New Wave Research, США) с лазером Nd:YAG: при абляции использовали пятую гармонику с длиной волны 213 нм (ультрафиолетовое излучение), в ЦКП Института геологии и минералогии им. В. А. Соболева СО РАН.

В качестве газа-носителя в абляционной камере использовали гелий, который улучшает эффективность транспортировки аэрозоля и обеспечивает увеличение аналитического сигнала, а также уменьшает фракционирование элементов при ЛА [1, 7, 11, 18 – 20]. Перед попаданием в ИСП гелий смешивался с аргоном в соотношении 1:4. Перед каждой серией измерений поток газа настраивали таким образом, чтобы получить максимальную интенсивность аналитического сигнала.

В работе использовали стандартную абляционную камеру объемом около 20 см<sup>3</sup>, встроенную в установку для ЛА. Все подводящие газовые трубки были сокращены до размеров меньше метра. Во всех измерениях частота импульсов лазера была максимальной и составляла 20 Гц, энергия лазерного импульса — около  $2 \cdot 10^{-5}$  Дж.

Плотность мощности лазерного излучения является важнейшим регулируемым параметром, влияющим на аналитические характеристики метода [19 – 20]. В настоящей работе плотность мощности составляла  $(8 – 10) \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>, с одной стороны, для обеспечения стабильного интенсивного аналитического сигнала, и с другой — предотвращения образования крупных аэрозольных частиц при абляции.

Диаметр лазерного пучка составлял 80 мкм, абляцию выполняли на прямоугольнике площадью около 0,05 мм<sup>2</sup> с обеих сторон сплавленного стекла, выпуклой и плоской, в течение одной минуты. Абляция выпуклой стороны, соприка-

сящейся с тиглем при пробоподготовке, была выполнена для оценки загрязнений образца.

Операционные параметры масс-спектрометра и лазерной приставки указаны ниже.

#### Операционные параметры и условия МС-ИСП с ЛА

|                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Мощность ВЧ генератора, Вт . . . . .                  | 1250                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Отраженная мощность, Вт . . . . .                     | ≤10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Поток газа, л/мин                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| пробоподающий (смесь Ar + He) . . . . .               | 1,2 + 0,3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| охлаждающий . . . . .                                 | 14                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| дополнительный . . . . .                              | 0,9                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Разрешение ( $M/\Delta M$ ) . . . . .                 | 300 (низкое),<br>4000 (среднее)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Диапазон сканирования масс . . . . .                  | 27 – 238<br>в режиме “peak jumping”                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Тип сканирования . . . . .                            | Электрическое                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Количество сканирований массового диапазона . . . . . | 10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Детектирование . . . . .                              | Аналоговое + цифровое                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Изотопы . . . . .                                     | $^{27}\text{Al}$ , $^{28,29,30}\text{Si}$ , $^{42,43,44}\text{Ca}$ ,<br>$^{56,57}\text{Fe}$ , $^{85}\text{Rb}$ , $^{88}\text{Sr}$ , $^{89}\text{Y}$ , $^{90,91}\text{Zr}$ , $^{93}\text{Nb}$ , $^{137}\text{Ba}$ ,<br>$^{139}\text{La}$ , $^{140}\text{Ce}$ , $^{141}\text{Pr}$ , $^{146}\text{Nd}$ , $^{147}\text{Sm}$ , $^{151,153}\text{Eu}$ ,<br>$^{157}\text{Gd}$ , $^{159}\text{Tb}$ , $^{163}\text{Dy}$ , $^{165}\text{Ho}$ , $^{166}\text{Er}$ , $^{169}\text{Tm}$ ,<br>$^{172}\text{Yb}$ , $^{175}\text{Lu}$ , $^{177,178}\text{Hf}$ , $^{181}\text{Ta}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{238}\text{U}$ |

#### Параметры лазерной приставки

|                                                         |                            |
|---------------------------------------------------------|----------------------------|
| Длина волны лазера, нм . . . . .                        | 213                        |
| Поток пробоподающего газа He, мкл/с . . . . .           | 300                        |
| Плотность мощности лазера, Вт/см <sup>2</sup> . . . . . | (8 – 10) · 10 <sup>7</sup> |
| Частота лазерных импульсов, Гц . . . . .                | 20                         |
| Продолжительность импульса, нс . . . . .                | 3 – 5                      |
| Диаметр лазерного пучка, мкм . . . . .                  | 80                         |

Набор определяемых элементов (изотопов) состоит из 24 примесных и четырех основных элементов — Si, Ca, Al, Fe, которые определяли для использования их в качестве внутренних стандартов. Применяемое разрешение при проведении МС-ИСП с ЛА стекол соответствует ис-

пользуемому при МС-ИСП анализе растворов и описанному в работах [25, 26].

Расчет концентраций выполняли по внешней градуировке с разными стандартными образцами — SRM-612 и геологическими образцами, приготовленными в виде сплавленных стекол, как и анализируемые образцы. Концентрации элементов в стандартных образцах, применяемые для градуировки, взяты из работ [27, 28].

В качестве внутренних стандартов были опробованы разные элементы — Al, Si, Ca, Fe, концентрации которых аттестованы в стандартных образцах и достоверно определены в анализируемых образцах независимым методом — РФА.

Полученные с разных сторон стекол значения концентраций усредняли, так как для всех элементов они различаются не более чем на 7 %, а в основном лежат в интервале ±3 %.

#### Обсуждение результатов

Пределы обнаружения (ПО) определяемых элементов зависят от чувствительности метода, применяемого разрешения, количества и эффективности транспортировки аблированного материала, примесей и загрязнений, внесенных при плавлении таблеток, эффектов «памяти» и возможных спектральных наложений. В табл. 1 приведены ПО элементов, оцененные по 3σ вариации значений контрольного опыта ( $n = 10 - 20$ , где  $n$  — количество определений из разных опытов), в качестве которого использовали сплавленный метаборат/тетраборат лития без образца. Полученные ПО составляют для большинства примесных элементов 0,01 – 1 мкг/г. Для основ-

**Таблица 1.** Пределы обнаружения МС-ИСП с ЛА (мкг/г)

**Table 1.** LA-ICP-MS detection limits (μg/g)

| Элемент | Используемое разрешение | ПО   | Элемент | Используемое разрешение | ПО   |
|---------|-------------------------|------|---------|-------------------------|------|
| Al      | Среднее                 | 200  | Sm      | Низкое                  | 0,05 |
| Si      | Среднее                 | 700  | Eu      | Низкое                  | 0,05 |
| Ca      | Среднее                 | 300  | Gd      | Низкое                  | 0,06 |
| Fe      | Среднее                 | 50   | Tb      | Низкое                  | 0,03 |
| Rb      | Низкое                  | 1    | Dy      | Низкое                  | 0,03 |
| Sr      | Низкое                  | 3    | Ho      | Низкое                  | 0,02 |
| Y       | Низкое                  | 0,1  | Er      | Низкое                  | 0,05 |
| Zr      | Низкое                  | 2    | Tm      | Низкое                  | 0,01 |
| Nb      | Низкое                  | 0,09 | Yb      | Низкое                  | 0,01 |
| Ba      | Низкое                  | 5    | Lu      | Низкое                  | 0,01 |
| La      | Низкое                  | 0,5  | Hf      | Низкое                  | 0,05 |
| Ce      | Низкое                  | 0,5  | Ta      | Низкое                  | 0,02 |
| Pr      | Низкое                  | 0,1  | Th      | Низкое                  | 0,02 |
| Nd      | Низкое                  | 0,09 | U       | Низкое                  | 0,01 |

ных элементов ПО существенно выше и составляют от 50 (Fe) до 700 мкг/г (Si).

*Результаты определения основных элементов в стандартных образцах методом МС-ИСП с ЛА.* В табл. 2 приведены результаты определения основных элементов в стандартных образцах СГ-1А, СГ-3, СТ-1А и СГД-1А с использованием разных стандартных образцов для внешней градуировки: SRM-612 (градуировка 1) и поочередно каждого из указанных стандартных образцов (градуировка 2), а также аттестован-

**Таблица 2.** Результаты МС-ИСП с ЛА определения основных элементов в стандартных образцах с использованием разных градуировочных образцов и аттестованные значения (% масс.)

**Table 2.** The results of LA-ICP-MS determination of the major elements in reference materials using different calibration standards and reference values (% wt.)

| Анализируемый образец СГ-1А    |                                   |              |                                  |
|--------------------------------|-----------------------------------|--------------|----------------------------------|
| Аналит                         | $C_{\text{LA-ICP-MS}} \pm \Delta$ |              | $C_{\text{ref}} \pm \Delta$ [27] |
|                                | Градуировочный образец            |              |                                  |
|                                | SRM-612 (1)                       | СГ-3(2)      |                                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 17 ± 4                            | 14 ± 2       | 13,84 ± 0,04                     |
| SiO <sub>2</sub>               | <b>73,36</b>                      | <b>73,36</b> | 73,36 ± 0,08                     |
| CaO                            | 0,10 ± 0,03                       | 0,12 ± 0,03  | 0,14 ± 0,02                      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,5 ± 0,3                         | 2,2 ± 0,2    | 2,23 ± 0,05                      |
| СГ-3                           |                                   |              |                                  |
| Аналит                         | $C_{\text{LA-ICP-MS}} \pm \Delta$ |              | $C_{\text{cp}} \pm \Delta$ [27]  |
|                                | Градуировочный образец            |              |                                  |
|                                | SRM-612 (1)                       | СГ-1А (2)    |                                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11 ± 1                            | 10,7 ± 0,3   | 10,64 ± 0,07                     |
| SiO <sub>2</sub>               | <b>74,76</b>                      | <b>74,76</b> | 74,76 ± 0,15                     |
| CaO                            | 0,31 ± 0,04                       | 0,34 ± 0,02  | 0,32 ± 0,03                      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,8 ± 0,4                         | 4,6 ± 0,5    | 4,50 ± 0,07                      |
| СГД-1А                         |                                   |              |                                  |
| Аналит                         | $C_{\text{LA-ICP-MS}} \pm \Delta$ |              | $C_{\text{cp}} \pm \Delta$ [27]  |
|                                | Градуировочный образец            |              |                                  |
|                                | SRM-612 (1)                       | СТ-1А (2)    |                                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 16 ± 4                            | 15 ± 3       | 14,88 ± 0,07                     |
| SiO <sub>2</sub>               | 39 ± 8                            | 46 ± 9       | 46,4 ± 0,1                       |
| CaO                            | <b>11</b>                         | <b>11</b>    | 10,97 ± 0,08                     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10 ± 2                            | 12 ± 2       | 11,66 ± 0,24                     |
| СТ-1А                          |                                   |              |                                  |
| Аналит                         | $C_{\text{LA-ICP-MS}} \pm \Delta$ |              | $C_{\text{cp}} \pm \Delta$ [27]  |
|                                | Градуировочный образец            |              |                                  |
|                                | SRM-612 (1)                       | СГД-1А (2)   |                                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 17 ± 3                            | 15 ± 1       | 14,23 ± 0,09                     |
| SiO <sub>2</sub>               | 44 ± 7                            | 49 ± 6       | 49,1 ± 0,1                       |
| CaO                            | <b>10,2</b>                       | <b>10,2</b>  | 10,20 ± 0,11                     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13 ± 3                            | 15 ± 2       | 15,22 ± 0,14                     |

ные значения содержания [27]. Жирным шрифтом выделены содержания элементов, которые были выбраны в качестве внутренних стандартов: Са — для СТ-1А и СГД-1А и Si — для гранитов СГ-1А и СГ-3, так как уровень содержания Са в них близок к пределу обнаружения и определяется с большой погрешностью.

Если использовать в качестве градуировочных поочередно все стандартные образцы, то наиболее близкие к аттестованным значения содержания определяемых элементов можно получить для градуировочных образцов, близких по составу к анализируемым. Такими градуировочными образцами являются: для гранита СГ-1А ( $\text{SiO}_2$  — 73 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 2,23 %) — гранит СГ-3 ( $\text{SiO}_2$  — 75 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 4,5 %), для траппа СТ-1А ( $\text{SiO}_2$  — 49,1 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 15,2 %) — габбро СГД-1А ( $\text{SiO}_2$  — 46 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 11,7 %) и наоборот, в соответствии с работой [1]. Результаты, полученные по градуировке 2, приведены в табл. 2 для тех градуировочных образцов, при использовании которых получены наименьшие отклонения результатов от аттестованных значений [27].

Использование внутренних стандартов в обоих случаях снижает систематическую погрешность анализа и обеспечивает получение результатов, согласующихся в пределах погрешности с аттестованными значениями. Выбор конкретного элемента в качестве внутреннего стандарта обусловлен уровнем его содержания и поведением в процессе абляции: наряду с Si и Са при определении основных элементов также возможно использование Al и Fe.

*Результаты определения примесных элементов в стандартных образцах методом МС-ИСП с ЛА.* В табл. 3 приведены результаты определения примесных элементов, полученные при использовании тех же градуировочных образцов и внутренних стандартов, что и для основных элементов, в сравнении с аттестованными значениями [27], уточненными значениями содержаний примесных элементов [28] и нашими результатами анализа растворов методом МС-ИСП.

Большинство полученных по разным градуировкам результатов в пределах погрешности совпадают как с содержаниями в растворах, так и с литературными данными. В граните СГ-1А содержания Ва и Sr близки к пределу обнаружения, поэтому при его использовании в качестве градуировочного образца для СГ-3 определить эти элементы невозможно. В самом СГ-1А Ва и Sr определены с большой погрешностью, средние значения содержаний ниже, чем аттестованные [27], но подтверждаются более поздними данными [28] и нашими результатами анализа растворов.

Относительное стандартное отклонение результатов МС-ИСП с ЛА составляет в среднем менее 15 % (кроме содержаний, близких к ПО).

*Результаты определения редкоземельных элементов в стандартных образцах методом МС-ИСП с ЛА.* Для геохимических исследований огромное значение имеет прецизионное определение РЗЭ, в частности, 14 лантаноидов, так как эти элементы являются геохимическими индикаторами процессов, происходящих в земной коре и верхней мантии. На рис. 1 приведено нормированное на хондрит распределение РЗЭ, полученное в стандартных образцах с использованием для градуировки SRM-612 и выбранных градуировочных образцов.

Как видно из рис. 1, применение градуировочного образца, состав которого соответствует анализируемому по содержанию кремния и железа, обеспечивает получение результатов опреде-

ления РЗЭ с наименьшими отклонениями от литературных данных [27]. При использовании для градуировки SRM-612 характер распределения РЗЭ сохраняется, однако отмечаются отклонения от принятых значений до 20 – 25 %.

Таким образом, для МС-ИСП с ЛА определения основных и примесных элементов в боратных стеклах можно использовать для внешней градуировки как SRM-612, так и стандартные образцы близкого макросостава, приготовленные в виде стекол, как и анализируемые образцы. Исключение составляют те элементы, содержание которых в стандартных образцах близко к пределу обнаружения: в этом случае необходимо применять стекла серии SRM. При определении РЗЭ использование стандартных геологических образцов для внешней градуировки предпочтительнее, так как позволяет снизить погрешность определения.

**Таблица 3.** Результаты МС-ИСП и МС-ИСП с ЛА определения примесных элементов в стандартных образцах с использованием разных градуировочных образцов и литературные данные (мкг/г)

**Table 3.** The results of ICP-MS and LA-ICP-MS determination of trace elements in the reference materials using different calibration standards and literature data (µg/g)

| Анализируемый образец СГ-1А |                                   |            |                                            |                             |            |
|-----------------------------|-----------------------------------|------------|--------------------------------------------|-----------------------------|------------|
| Элемент                     | $C_{\text{LA-ICP-MS}} \pm \Delta$ |            | $C_{\text{ICP-MS}} \pm \Delta$<br>растворы | $C_{\text{ref}} \pm \Delta$ |            |
|                             | Градуировочный образец            |            |                                            | [27]                        | [28]       |
|                             | SRM-612 (1)                       | СГ-3 (2)   |                                            |                             |            |
| Rb                          | 1173 ± 100                        | 1013 ± 200 | 1221 ± 100                                 | 1100 ± 100                  | 1170 ± 100 |
| Sr                          | 4 ± 2                             | 3 ± 2      | 4 ± 2                                      | 20 ± 3                      | 5,6 ± 0,6  |
| Y                           | 67 ± 8                            | 67 ± 12    | 72 ± 7                                     | 62 ± 9                      | 66 ± 3     |
| Zr                          | 773 ± 100                         | 739 ± 60   | 767 ± 70                                   | 690 ± 70                    | 740 ± 30   |
| Nb                          | 447 ± 50                          | 393 ± 70   | 413 ± 50                                   | 380 ± 30                    | 406 ± 30   |
| Ba                          | 12 ± 5                            | 13 ± 4     | 7 ± 2                                      | 19 ± 4                      | 5,7 ± 0,6  |
| Hf                          | 39 ± 5                            | 36 ± 6     | 35 ± 6                                     | —                           | 39 ± 4     |
| Ta                          | 32 ± 6                            | 32 ± 4     | 26 ± 2                                     | 24 ± 4                      | 26 ± 2     |
| Th                          | 151 ± 20                          | 147 ± 25   | 159 ± 10                                   | 130 ± 10                    | 134 ± 10   |
| U                           | 63 ± 10                           | 60 ± 10    | 63 ± 4                                     | 63 ± 4                      | 63 ± 4     |
| СГ-3                        |                                   |            |                                            |                             |            |
| Элемент                     | $C_{\text{LA-ICP-MS}} \pm \Delta$ |            | $C_{\text{ICP-MS}} \pm \Delta$<br>растворы | $C_{\text{ref}} \pm \Delta$ |            |
|                             | Градуировочный образец            |            |                                            | [27]                        | [28]       |
|                             | SRM-612 (1)                       | СГ-1А (2)  |                                            |                             |            |
| Rb                          | 143 ± 20                          | 150 ± 15   | 136 ± 15                                   | 140 ± 10                    | 130 ± 6    |
| Sr                          | 9 ± 2                             | —          | 8 ± 1                                      | 8 ± 2                       | 7,2 ± 0,7  |
| Y                           | 64 ± 8                            | 56 ± 12    | 57 ± 5                                     | 60 ± 12                     | 57 ± 2     |
| Zr                          | 530 ± 40                          | 516 ± 30   | 514 ± 50                                   | 470 ± 50                    | 520 ± 20   |
| Nb                          | 21 ± 5                            | 20 ± 4     | 19 ± 2                                     | 17 ± 2                      | 19 ± 1     |
| Ba                          | 68 ± 10                           | —          | 68 ± 5                                     | 90 ± 20                     | 76 ± 5     |
| Hf                          | 13 ± 5                            | 13 ± 3     | 11 ± 1                                     | —                           | 12 ± 1     |
| Ta                          | 1,5 ± 0,3                         | 1,1 ± 0,2  | 1,1 ± 0,2                                  | 1,1 ± 0,2                   | 1,4 ± 0,1  |
| Th                          | 8,1 ± 0,9                         | 6,9 ± 0,9  | 7 ± 1                                      | 8,0 ± 1,0                   | 7,6 ± 0,6  |
| U                           | 1,9 ± 0,3                         | 2,0 ± 0,5  | 1,9 ± 0,5                                  | 1,8 ± 0,3                   | 1,9 ± 0,1  |

Таблица 3 (окончание)

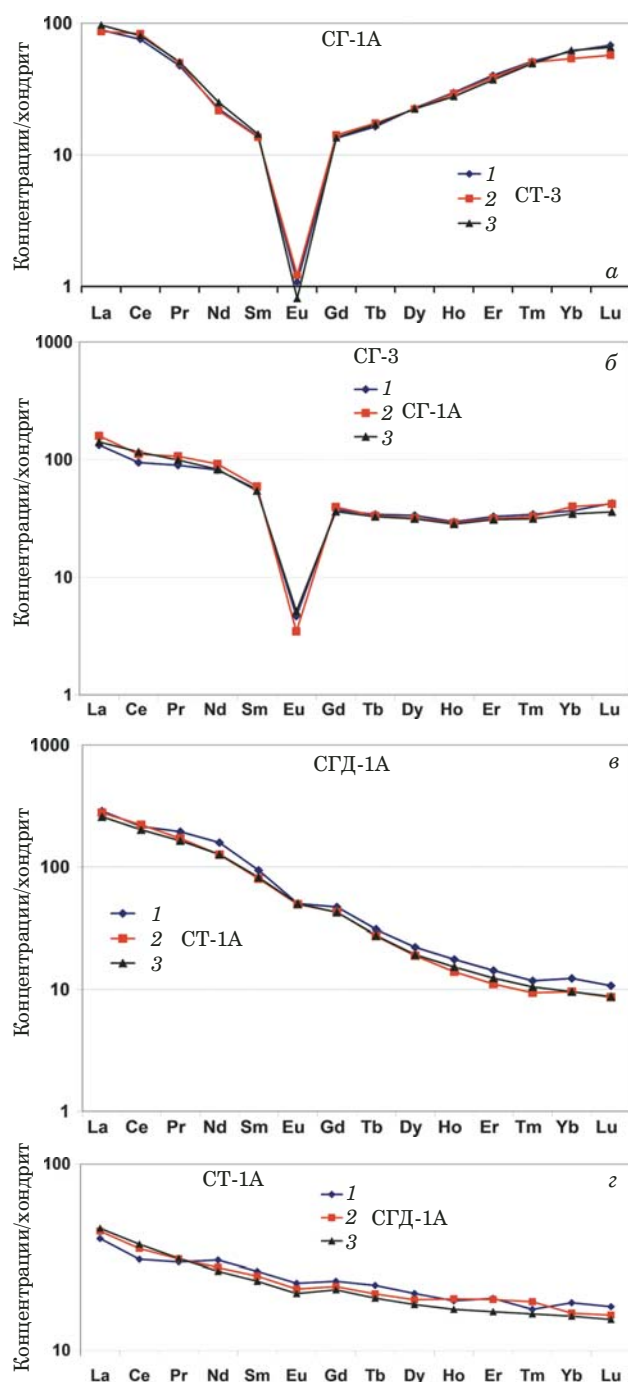
Table 3 (continued)

| СГД-1А  |                                   |             |                                            |                             |            |
|---------|-----------------------------------|-------------|--------------------------------------------|-----------------------------|------------|
| Элемент | $C_{\text{LA-ICP-MS}} \pm \Delta$ |             | $C_{\text{ICP-MS}} \pm \Delta$<br>растворы | $C_{\text{ref}} \pm \Delta$ |            |
|         | Градуировочный образец            |             |                                            | [27]                        | [28]       |
|         | SRM-612 (1)                       | СТ-1А (2)   |                                            |                             |            |
| Rb      | 66 ± 10                           | 65 ± 10     | 83 ± 14                                    | 73 ± 4                      | 79 ± 3     |
| Sr      | 2017 ± 200                        | 2000 ± 200  | 2250 ± 200                                 | 2300 ± 200                  | 2310 ± 150 |
| Y       | 29 ± 4                            | 24 ± 7      | 31 ± 3                                     | 30 ± 4                      | 30 ± 2     |
| Zr      | 215 ± 20                          | 200 ± 20    | 240 ± 20                                   | 240 ± 20                    | 240 ± 20   |
| Nb      | 8,2 ± 0,9                         | 6,9 ± 1,6   | 9,7 ± 1,5                                  | 8 ± 1                       | 8,1 ± 0,7  |
| Ba      | 1155 ± 100                        | 1032 ± 100  | 1210 ± 200                                 | 1300 ± 100                  | 1190 ± 100 |
| Hf      | 5,9 ± 0,9                         | 4,7 ± 0,9   | 5,5 ± 0,8                                  | —                           | 5,9 ± 0,2  |
| Ta      | 0,71 ± 0,09                       | 0,66 ± 0,09 | 0,56 ± 0,10                                | 1,1 ± 0,4                   | 0,7 ± 0,1  |
| Th      | 9 ± 2                             | 11 ± 3      | 9 ± 1                                      | 9 ± 1                       | 9 ± 1      |
| U       | 1,8 ± 0,2                         | 2,5 ± 0,4   | 2,0 ± 0,5                                  | 2,0 ± 0,5                   | 2,2 ± 0,2  |
| СТ-1А   |                                   |             |                                            |                             |            |
| Элемент | $C_{\text{LA-ICP-MS}} \pm \Delta$ |             | $C_{\text{ICP-MS}} \pm \Delta$<br>растворы | $C_{\text{ref}} \pm \Delta$ |            |
|         | Градуировочный образец            |             |                                            | [27]                        | [28]       |
|         | SRM-612 (1)                       | СГД-1А (2)  |                                            |                             |            |
| Rb      | 15 ± 2                            | 21 ± 3      | 19 ± 3                                     | 16 ± 2                      | 17 ± 1     |
| Sr      | 284 ± 30                          | 280 ± 40    | 242 ± 30                                   | 270 ± 30                    | 230 ± 10   |
| Y       | 41 ± 6                            | 43 ± 7      | 36 ± 4                                     | 34 ± 7                      | 32 ± 3     |
| Zr      | 162 ± 20                          | 181 ± 15    | 145 ± 15                                   | 130 ± 10                    | 150 ± 30   |
| Nb      | 8,6 ± 0,9                         | 8,5 ± 0,9   | 7,8 ± 0,8                                  | 8 ± 1                       | 7,2 ± 0,6  |
| Ba      | 257 ± 50                          | 265 ± 25    | 211 ± 30                                   | 230 ± 60                    | 210 ± 10   |
| Hf      | 4,2 ± 0,7                         | 4,1 ± 0,7   | 3,3 ± 0,6                                  | —                           | 3,3 ± 0,6  |
| Ta      | 1,0 ± 0,3                         | 0,95 ± 0,09 | 0,6 ± 0,1                                  | 1,2 ± 0,4                   | 0,9 ± 0,3  |
| Th      | 2,3 ± 0,5                         | 2,2 ± 0,3   | 1,8 ± 0,6                                  | 2,6 ± 0,8                   | 2,3 ± 0,5  |
| U       | 0,6 ± 0,1                         | 0,71 ± 0,09 | 0,6 ± 0,1                                  | 0,8 ± 0,2                   | 0,8 ± 0,2  |

Таблица 4. Результаты определения основных элементов в геологических образцах с помощью РФА и МС-ИСП с ЛА (% масс.)

Table 4. The results XRF and LA-ICP-MS determination of major elements in geological samples (% wt.)

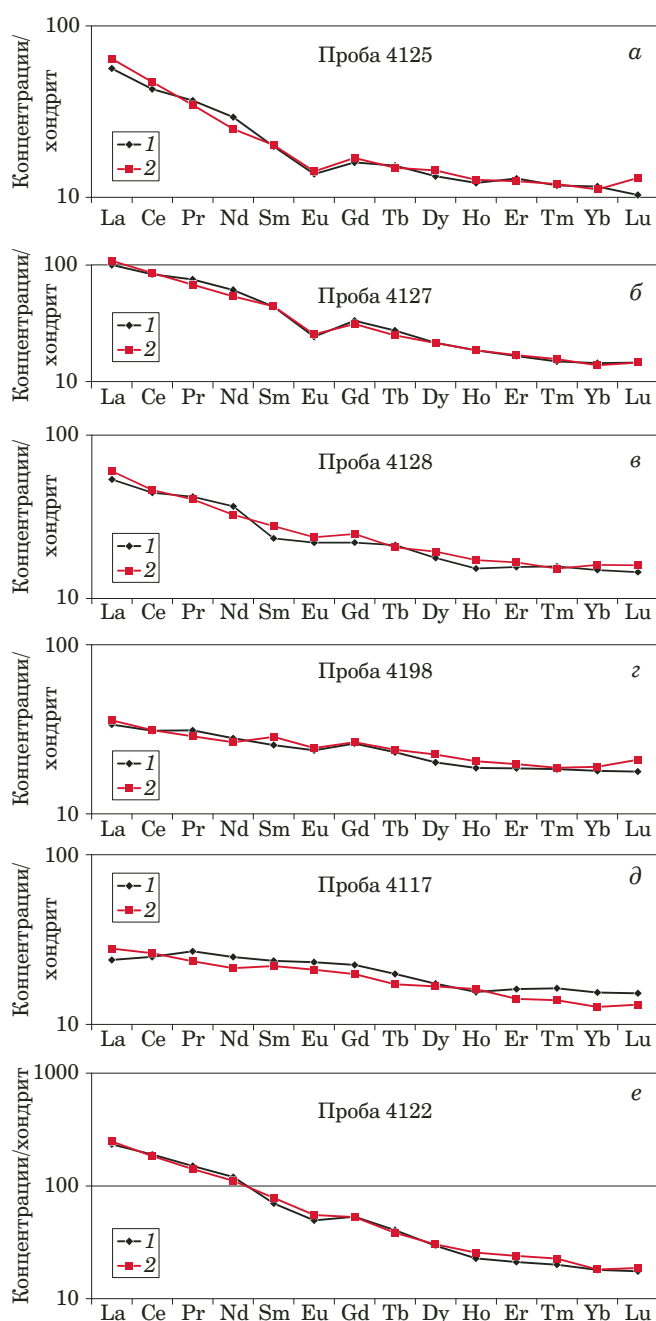
| Аналит                         | Проба 4125 – гнейс   |                             | Проба 4127 – метабазит |                             | Проба 4128 – метабазит |                             |
|--------------------------------|----------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|
|                                | РФА                  | МС-ИСП с ЛА (градуировка 2) | РФА                    | МС-ИСП с ЛА (градуировка 2) | РФА                    | МС-ИСП с ЛА (градуировка 2) |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14                   | 14,4                        | 15                     | 14,9                        | 13                     | 13,7                        |
| CaO                            | <b>9,1</b>           | <b>9,1</b>                  | <b>4,0</b>             | <b>4,0</b>                  | <b>10</b>              | <b>10</b>                   |
| SiO <sub>2</sub>               | 54                   | 54                          | 63                     | 65                          | 48                     | 47                          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13                   | 13,4                        | 10                     | 11,4                        | 18                     | 17,6                        |
| Аналит                         | Проба 4198 – базальт |                             | Проба 4117 – базальт   |                             | Проба 4122 – базальт   |                             |
|                                | РФА                  | МС-ИСП с ЛА (градуировка 2) | РФА                    | МС-ИСП с ЛА (градуировка 2) | РФА                    | МС-ИСП с ЛА (градуировка 2) |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 18                   | 19                          | 15                     | 14,4                        | 18                     | 20                          |
| CaO                            | <b>2,7</b>           | <b>2,7</b>                  | <b>6,7</b>             | <b>6,7</b>                  | <b>1,8</b>             | <b>1,8</b>                  |
| SiO <sub>2</sub>               | 54                   | 57                          | 45                     | 45                          | 48                     | 52                          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15                   | 16                          | 13                     | 12                          | 12                     | 12,8                        |



**Рис. 1.** Нормированное на хондрит распределение РЗЭ, полученное с помощью МС-ИСП с ЛА в стандартных образцах СГ-1А (а), СГ-3 (б), СГД-1А (в) и СТ-1А (г) с использованием различных образцов для градуировки: 1 — SRM-612; 2 — выбранный стандартный образец природного состава; 3 — данные работы [27]

**Fig. 1.** Sample/chondrite ratio of rare earth elements in reference materials: SG-1A (a), SG-3 (b), SGD-1A (c), ST-1A (d) obtained by LA-ICP-MS with different calibration samples: 1 — SRM-612; 2 — geological reference material of natural composition; 3 — reference value [27]

Результаты анализа природных геологических образцов методом МС-ИСП с ЛА. Для анализа природных образцов неизвестного состава применяли следующую схему.



**Рис. 2.** Нормированное на хондрит распределение РЗЭ, полученное методами МС-ИСП (1) и МС-ИСП с ЛА (2) в различных геологических образцах: а — 4125; б — 4127; в — 4128; г — 4198; д — 4117; е — 4122

**Fig. 2.** Sample/chondrite ratio of rare earth elements obtained by ICP-MS (1) and LA-ICP-MS (2) in different geological samples: а — 4125; б — 4127; в — 4128; г — 4198; д — 4117; е — 4122

1. Первоначально образцы в виде стекол были проанализированы методом РФА.

2. На основании полученных результатов для каждого из них был подобран стандартный образец с наиболее близким содержанием кремния, как в работе [1], и железа, так как известно, что примеси железа существенно влияют на процесс абляции [21].

3. Стекла анализировали методом МС-ИСП с ЛА, содержания элементов рассчитывали по внешней градуировке с выбранным градуировочным образцом (градуировка 2), в качестве внутреннего стандарта во всех измерениях использовали Са. Образцы также анализировали методом

**Таблица 5.** Результаты определения примесных элементов в геологических образцах с помощью МС-ИСП и МС-ИСП с ЛА (мкг/г)

**Table 5.** The results of trace element determination in geologic samples by ICP-MS and LA-ICP-MS (µg/g)

| Элемент | Проба 4125 – гнейс |                             | Проба 4127 – метабазит |                             |
|---------|--------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|
|         | МС-ИСП             | МС-ИСП с ЛА (градуировка 2) | МС-ИСП                 | МС-ИСП с ЛА (градуировка 2) |
| Rb      | 50                 | 50                          | 119                    | 113                         |
| Sr      | 144                | 137                         | 165                    | 162                         |
| Y       | 27                 | 23                          | 43                     | 47                          |
| Zr      | 104                | 110                         | 262                    | 293                         |
| Nb      | 6,6                | 6,7                         | 32                     | 33                          |
| Ba      | 305                | 300                         | 879                    | 872                         |
| Hf      | 3,0                | 2,7                         | 6,4                    | 5,8                         |
| Ta      | 0,57               | 0,64                        | 1,71                   | 2,1                         |
| Th      | 5,2                | 7,0                         | 6,0                    | 6,9                         |
| U       | 1,9                | 2,2                         | 0,87                   | 1,0                         |

| Элемент | Проба 4128 – метабазит |                             | Проба 4198 – базальт |                             |
|---------|------------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------------|
|         | МС-ИСП                 | МС-ИСП с ЛА (градуировка 2) | МС-ИСП               | МС-ИСП с ЛА (градуировка 2) |
| Rb      | 11                     | 10                          | 19                   | 19                          |
| Sr      | 197                    | 203                         | 200                  | 216                         |
| Y       | 35                     | 34                          | 48                   | 44                          |
| Zr      | 118                    | 124                         | 119                  | 120                         |
| Nb      | 11                     | 12                          | 2,8                  | 2,6                         |
| Ba      | 285                    | 297                         | 283                  | 298                         |
| Hf      | 3,3                    | 3,4                         | 3,4                  | 2,9                         |
| Ta      | 0,76                   | 0,89                        | 0,19                 | 0,23                        |
| Th      | 0,97                   | 1,54                        | 1,5                  | 1,8                         |
| U       | 0,33                   | 0,42                        | 0,41                 | 0,67                        |

| Элемент | Проба 4117 – базальт |                             | Проба 4122 – базальт |                             |
|---------|----------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------------|
|         | МС-ИСП               | МС-ИСП с ЛА (градуировка 2) | МС-ИСП               | МС-ИСП с ЛА (градуировка 2) |
| Rb      | 228                  | 205                         | 14                   | 14                          |
| Sr      | 215                  | 215                         | 134                  | 163                         |
| Y       | 35                   | 30                          | 47                   | 54                          |
| Zr      | 158                  | 157                         | 525                  | 687                         |
| Nb      | 10,6                 | 9,5                         | 104                  | 113                         |
| Ba      | 439                  | 404                         | 161                  | 179                         |
| Hf      | 4,0                  | 3,6                         | 14                   | 13                          |
| Ta      | 0,73                 | 0,65                        | 6,7                  | 7,4                         |
| Th      | 0,76                 | 0,71                        | 9,1                  | 9,9                         |
| U       | 0,91                 | 0,80                        | 2,5                  | 2,6                         |

МС-ИСП после переведения в раствор в соответствии с методикой [25].

4. Полученные результаты сравнили с данными РФА (основные элементы) и МС-ИСП анализа растворов (примесные элементы).

Согласно данным РФА содержание оксида кремния в анализируемых образцах меняется от 48 до 63 %, оксида железа — от 10 до 18 % (табл. 4), наиболее подходящими для градуировки в этом случае будут стандартные образцы СГД-1А и СТ-1А.

В табл. 4, 5 приведены результаты МС-ИСП с ЛА определения основных и примесных элементов в геологических образцах, полученные с использованием для внешней градуировки выбранных стандартных образцов, вместе с данными РФА и МС-ИСП.

Для большинства определяемых элементов результаты анализа растворов методом МС-ИСП и стекол методом МС-ИСП с ЛА в пределах погрешности совпадают. Наибольшее отклонение отмечено для Th в образце 4128 и U в образце 4198.

На рис. 2 приведено нормированное на хондрит распределение РЗЭ, полученное для изучаемых образцов при анализе растворов и стекол.

Как видно из приведенных зависимостей, содержания РЗЭ, полученные в растворах геологических образцов и в стеклах с помощью МС-ИСП и МС-ИСП с ЛА соответственно, в пределах погрешности совпадают, характер нормированного распределения РЗЭ сохраняется.

## Заключение

Как было установлено в процессе работы, для определения основных и примесных элементов в геологических породах, приготовленных в виде стекол, методом МС-ИСП с ЛА можно применять для градуировки как SRM-612, так и стандартные образцы соответствующего состава. Серия стекол SRM имеет преимущество по сравнению с геологическими образцами для определения тех элементов, содержания которых в стандартных образцах близки к пределу обнаружения или охарактеризованы с большой неопределенностью. С другой стороны, использование для градуировки стандартных геологических образцов, приготовленных в виде стекол, как и анализируемые образцы, и имеющих близкий макросостав по Si и Fe, предпочтительнее при определении всех остальных элементов, рассмотренных в работе, включая РЗЭ.

Применимость МС-ИСП с ЛА для определения широкого набора элементов в стеклах с использованием внешней градуировки и внутреннего стандарта (Са) доказана на основе сравнения полученных результатов для стандартных образцов с аттестованными значениями, а для

образцов неизвестного состава — с результатами РФА (основные элементы) и данными МС-ИСП растворов (примесные элементы).

Уточнение содержания примесных элементов в ранее аттестованных стандартных образцах состава естественных горных пород позволяет использовать их для градуировки при массовом анализе геологических пород в виде сплавленных стекол методом МС-ИСП с ЛА. Разработанная методика является очень эффективным, экспрессным способом определения широкого набора элементов, в частности, РЗЭ, в силикатных породах с пределами обнаружения 0,01 – 0,5 мкг/г и может применяться для массового анализа без дополнительной пробоподготовки после РФА.

### Благодарности

Авторы работы выражают благодарность д. г.-м. н. О. М. Туркиной и д. г.-м. н. Н. Н. Круку за предоставленные для исследований образцы, а также к. г.-м. н. Н. С. Карманову за выполнение рентгенофлуоресцентного анализа.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН № 0330-2016-0013.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Yu Z., Norman M. D., Robinson P. Major and trace element analysis of silicate rocks by XRF and laser ablation ICP-MS using lithium borate fused glasses: matrix effects, instrument response and results for international reference materials / *Geostand. Newsl.* 2003. Vol. 27. N 1. P. 67 – 89. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00713.x.
2. Gunther D., Quadt A., Wirz R., et al. Elemental Analyses Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Geological Samples Fused with  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  and Calibrated Without Matrix-Matched Standards / *Microchim. Acta.* 2001. Vol. 136. N 3 – 4. P. 101 – 107. DOI: 10.1007/s006040170038.
3. Odegard M., Dundas S. H., Flem B., and Grimstvedt A. Application of a double-focusing magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometer with laser ablation for the bulk analysis of rare earth elements in rocks fused with  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. Vol. 362. N 5. P. 477 – 482. DOI: 10.1007/s002160051110.
4. Robinson Ph., Townsend T., Yu Z., and Munker C. Determination of Scandium, Yttrium and Rare Earth Elements in Rocks by High Resolution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry / *Geostand. Newsl.* 1999. Vol. 23. N 1. P. 31 – 46. DOI: 10.1111/j.1751-908X.1999.tb00557.x.
5. Willbold M., Jochum K. P. Multi-element isotope dilution sector field ICP-MS: A precise technique for the analysis of geological materials and its application to geological reference materials / *Geostand. Newsl.* 2005. Vol. 29. N 1. P. 63 – 82. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2005.tb00656.x.
6. Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences — principles and applications. Vol. 29. — St. John's, Newfoundland: Mineralogical Association of Canada, 2001. — 252 p.
7. Sylvester P. J., Jackson S. E. A brief history of laser ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry (LA-ICP-MS) / *Elements.* 2016. Vol. 12. N 5. P. 307 – 310. DOI: 10.2113/gselements.12.5.307.
8. Светов С. А., Степанова А. В., Чаженгина С. Ю. и др. Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов / *Труды Карельского науч. центра РАН.* 2015. № 7. С. 54 – 73. DOI: 10.17076/geo140.
9. Ver Hoeve T. J., Scoates J. S., Wall C. J., et al. Evaluating downhole fractionation corrections in LA-ICP-MS U-Pb zircon geochronology / *Chem. Geol.* 2018. Vol. 483. P. 201 – 217. DOI: 10.1039/c8ja00321a.
10. Raith A., Hutton R. C. Quantification methods using laser ablation ICP-MS. Part 1: Analysis of powders / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994. Vol. 350. N 4 – 5. P. 242 – 246. DOI: 10.1007/BF00322476.
11. Eggins S. M. Laser Ablation ICP-MS Analysis of Geological Materials Prepared as Lithium Borate Glasses / *Geostand. Newsl.* 2003. Vol. 27. N 2. P. 147 – 162. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00642.x.
12. Becker J. S., Dietze H.-J. Determination of trace elements in geological samples by ablation inductively coupled plasma mass spectrometry / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. Vol. 365. P. 429 – 434. DOI: 10.1007/s002160051635.
13. Orihashi Y., Hirata T. Rapid quantitative analysis of Y and REE abundances in XRF glass bead for selected GSJ reference rock standards using Nd-YAG 266 nm UV laser ablation ICP-MS / *Geochem. J.* 2003. Vol. 37. P. 401 – 412. DOI: 10.2343/geochemj.37.401.
14. Jenner F. E., Arevalo R. D. Major and trace element analysis of natural and experimental igneous systems using LA-ICP-MS / *Elements.* 2016. Vol. 12. N 5. P. 311 – 316. DOI: 10.2113/gselements.12.5.311.
15. Petrelli M., Perugini D., Poli G., Peccerillo A. Graphite electrode lithium tetraborate fusion for trace element determination in bulk geological samples by laser ablation ICP-MS / *Microchim. Acta.* 2007. Vol. 158. P. 275 – 282. DOI: 10.1007/s00604-006-0731-6.
16. He Z., Huang F., Yu X., et al. A Flux-Free Fusion Technique for Rapid Determination of Major and Trace Elements in Silicate Rocks by LA-ICP-MS / *Geostand. Geoanal. Res.* 2016. Vol. 40. N 1. P. 5 – 27. DOI: 10.1111/ggr.12240.
17. Kurosawa M., Shima K., Ishii S., Sasa K. Trace Element Analysis of Fused Whole-Rock Glasses by Laser Ablation-ICP-MS and PIXE / *Geostand. Newsl.* 2006. Vol. 30. N 1. P. 17 – 30. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2006.tb00908.x.
18. YongSheng L., ZhaoChu H., Ming L., and Shan G. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples / *Chin. Sci. Bull.* 2013. Vol. 58. N 32. P. 3863 – 3878. DOI: 10.1007/s11434-013-5901-4.
19. Черноножкин С. М., Сапрыкин А. И. Применение лазерной абляции для анализа твердых образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / *Масс-спектрометрия.* 2012. Т. 9. № 3. С. 157 – 166.
20. Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences / *Current practices and Outstanding Issues. Short Course Series.* Vol. 40 // P. Sylvester, ed. — Vancouver: 2008. — 348 p.
21. Weis P., Beck H. P., Gunther D. Characterizing ablation and aerosol generation during elemental fractionation on absorption modified lithium tetraborate glasses / *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. Vol. 381. P. 212 – 224. DOI: 10.1007/s00216-004-2947-9.
22. Lin J., Liu Y., Yang Y., Hu Z. Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios / *Solid Earth Sciences* 2016. Vol. 1. N 1. P. 5 – 27. DOI: 10.1016/j.sesci.2016.04.002.
23. Li C.-Y., Jiang Y.-H., Zhay Y., et al. Trace element analyses of fluid inclusions using laser ablation ICP-MS / *Solid Earth Sci.* 2018. Vol. 3. N 1. P. 8 – 13. DOI: 10.1016/j.sesci.2017.12.001.
24. Jackson S. E. Calibration strategies for elemental analysis by LA-ICP-MS In Laser ablation-ICP-MS in the Earth Sciences / *Current practices and Outstanding Issues. Short Course Series.* Vol. 40 // P. Sylvester, ed. — Vancouver, 2008. P. 169 – 188.
25. Николаева И. В., Палесский С. В., Козьменко О. А., Аношин Г. Н. Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

- мой (ИСП-МС) / Геохимия. 2008. Т. 46. № 10. С. 1085 – 1091. DOI: 10.1134/S0016702908100066.
26. **Николаева И. В., Палесский С. В., Чирко О. С., Черноножкин С. М.** Определение основных и примесных элементов в силикатных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после сплавления с  $\text{LiBO}_2$  / Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 2. С. 134 – 142. [http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/42542/1/aik\\_2012\\_02\\_134-142.pdf](http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/42542/1/aik_2012_02_134-142.pdf).
  27. Экспериментальные образцы. [http://www.igc.irk.ru/ru/content\\_page/148?start=0](http://www.igc.irk.ru/ru/content_page/148?start=0) (дата обращения: 08.11.2018).
  28. **Мысовская И. Н., Смирнова Е. В., Ложкин В. И., Пахомова Н. Н.** Новые данные по определению редких и рассеянных элементов в геологических стандартных образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 10. С. 60 – 66.
- ## REFERENCES
1. **Yu Z., Norman M. D., Robinson P.** Major and trace element analysis of silicate rocks by XRF and laser ablation ICP-MS using lithium borate fused glasses: matrix effects, instrument response and results for international reference materials / *Geostand. Newsl.* 2003. Vol. 27. N 1. P. 67 – 89. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00713.x.
  2. **Gunther D., Quadt A., Wirz R., et al.** Elemental Analyses Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Geological Samples Fused with  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  and Calibrated Without Matrix-Matched Standards / *Microchim. Acta.* 2001. Vol. 136. N 3 – 4. P. 101 – 107. DOI: 10.1007/s006040170038.
  3. **Odegard M., Dundas S. H., Flem B., and Grimstvedt A.** Application of a double-focusing magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometer with laser ablation for the bulk analysis of rare earth elements in rocks fused with  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. Vol. 362. N 5. P. 477 – 482. DOI: 10.1007/s002160051110.
  4. **Robinson Ph., Townsend T., Yu Z., and Munker C.** Determination of Scandium, Yttrium and Rare Earth Elements in Rocks by High Resolution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry / *Geostand. Newsl.* 1999. Vol. 23. N 1. P. 31 – 46. DOI: 10.1111/j.1751-908X.1999.tb00557.x.
  5. **Willbold M., Jochum K. P.** Multi-element isotope dilution sector field ICP-MS: A precise technique for the analysis of geological materials and its application to geological reference materials / *Geostand. Newsl.* 2005. Vol. 29. N 1. P. 63 – 82. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2005.tb00656.x.
  6. *Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences — principles and applications.* Vol. 29. — St. John's, Newfoundland: Mineralogical Association of Canada, 2001. — 252 p.
  7. **Sylvester P. J., Jackson S. E.** A brief history of laser ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry (LA-ICP-MS) / *Elements.* 2016. Vol. 12. N 5. P. 307 – 310. DOI: 10.2113/gselements.12.5.307.
  8. **Svetov S. A., Stepanova A. V., Chazhengina S. Yu., et al.** Precision (ICP-MS, LA-ICP-MS) analysis of rocks and minerals: methods and assessment of results accuracy on the example of early Cambrian mafic complexes / *Tr. Karel. NTs RAN.* 2015. N 7. P. 54 – 73. DOI: 10.17076/geo140 [in Russian].
  9. **Ver Hoeve T. J., Scoates J. S., Wall C. J., et al.** Evaluating downhole fractionation corrections in LA-ICP-MS U-Pb zircon geochronology / *Chem. Geol.* 2018. Vol. 483. P. 201 – 217. DOI: 10.1039/c8ja00321a.
  10. **Raith A., Hutton R. C.** Quantification methods using laser ablation ICP-MS. Part 1: Analysis of powders / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994. Vol. 350. N 4 – 5. P. 242 – 246. DOI: 10.1007/BF00322476.
  11. **Eggins S. M.** Laser Ablation ICP-MS Analysis of Geological Materials Prepared as Lithium Borate Glasses / *Geostand. Newsl.* 2003. Vol. 27. N 2. P. 147 – 162. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00642.x.
  12. **Becker J. S., Dietze H.-J.** Determination of trace elements in geological samples by ablation inductively coupled plasma mass spectrometry / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. Vol. 365. P. 429 – 434. DOI: 10.1007/s002160051635.
  13. **Orihashi Y., Hirata T.** Rapid quantitative analysis of Y and REE abundances in XRF glass bead for selected GSJ reference rock standards using Nd-YAG 266 nm UV laser ablation ICP-MS / *Geochem. J.* 2003. Vol. 37. P. 401 – 412. DOI: 10.2343/geochemj.37.401.
  14. **Jenner F. E., Arevalo R. D.** Major and trace element analysis of natural and experimental igneous systems using LA-ICP-MS / *Elements.* 2016. Vol. 12. N 5. P. 311 – 316. DOI: 10.2113/gselements.12.5.311.
  15. **Petrelli M., Perugini D., Poli G., Peccerillo A.** Graphite electrode lithium tetraborate fusion for trace element determination in bulk geological samples by laser ablation ICP-MS / *Microchim. Acta.* 2007. Vol. 158. P. 275 – 282. DOI: 10.1007/s00604-006-0731-6.
  16. **He Z., Huang F., Yu X., et al.** A Flux-Free Fusion Technique for Rapid Determination of Major and Trace Elements in Silicate Rocks by LA-ICP-MS / *Geostand. Geoanal. Res.* 2016. Vol. 40. N 1. P. 5 – 27. DOI: 10.1111/ggr.12240.
  17. **Kurosawa M., Shima K., Ishii S., Sasa K.** Trace Element Analysis of Fused Whole-Rock Glasses by Laser Ablation-ICP-MS and PIXE / *Geostand. Newsl.* 2006. Vol. 30. N 1. P. 17 – 30. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2006.tb00908.x.
  18. **YongSheng L., ZhaoChu H., Ming L., and Shan G.** Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples / *Chin. Sci. Bull.* 2013. Vol. 58. N 32. P. 3863 – 3878. DOI: 10.1007/s11434-013-5901-4.
  19. **Chernonozhkin S. M., Saprykin A. I.** Application of laser ablation for solid samples analysis by inductively coupled plasma — Mass-spectrometry / *Mass-spektrometriya.* 2012. Vol. 9. N 3. P. 157 – 166 [in Russian].
  20. *Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences / Current practices and Outstanding Issues.* Short Course Series. Vol. 40 // P. Sylvester, ed. — Vancouver: 2008. — 348 p.
  21. **Weis P., Beck H. P., Gunther D.** Characterizing ablation and aerosol generation during elemental fractionation on absorption modified lithium tetraborate glasses / *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. Vol. 381. P. 212 – 224. DOI: 10.1007/s00216-004-2947-9.
  22. **Lin J., Liu Y., Yang Y., Hu Z.** Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios / *Solid Earth Sciences* 2016. Vol. 1. N 1. P. 5 – 27. DOI: 10.1016/j.sesci.2016.04.002.
  23. **Li C.-Y., Jiang Y.-H., Zhay Y., et al.** Trace element analyses of fluid inclusions using laser ablation ICP-MS / *Solid Earth Sci.* 2018. Vol. 3. N 1. P. 8 – 13. DOI: 10.1016/j.sesci.2017.12.001.
  24. **Jackson S. E.** Calibration strategies for elemental analysis by LA-ICP-MS In *Laser ablation-ICP-MS in the Earth Sciences / Current practices and Outstanding Issues.* Short Course Series. Vol. 40 // P. Sylvester, ed. — Vancouver, 2008. P. 169 – 188.
  25. **Nikolaeva I. V., Palesskii S. V., Koz'menko O. A., Anoshin G. N.** Analysis of geologic reference materials for REE and HFSE by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) / *Geochem. Int.* 2008. Vol. 46. N 10. P. 1085 – 1091. DOI: 10.1134/S0016702908100066.
  26. **Nikolaeva I. V., Palesskii S. V., Chirko O. S., Chernonozhkin S. M.** Determination of major and trace elements by inductively coupled plasma mass-spectrometry in silicate rocks after fusion with  $\text{LiBO}_2$  / *Analit. Kontrol'.* 2012. Vol. 16. N 2. P. 1 – 9 [in Russian]. DOI: [http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/42542/1/aik\\_2012\\_02\\_134-142.pdf](http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/42542/1/aik_2012_02_134-142.pdf).
  27. Experimental samples. [http://www.igc.irk.ru/ru/content\\_page/148?start=0](http://www.igc.irk.ru/ru/content_page/148?start=0) (accessed 08.11.2018) [in Russian].
  28. **Mysovskaya I. N., Smirnova E. V., Lozhkin V. I., Pakhomova N. N.** New data on determination of rare and scattered elements in standard geological materials using inductively coupled plasma mass-spectrometry technique / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2009. Vol. 75. N 10. P. 60 – 66 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-10-23-28>

## ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ МЕДИ (II) В ПИРИТЕ

© Фаргана Сафар Алиева<sup>1</sup>, Фариды Октай Мамедова<sup>2</sup>, Фидан Нариман Бахманова<sup>1\*</sup>, Юсиф Амралы Юсиров<sup>2</sup>, Фамиль Муса Чырагов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Бакинский Государственный Университет; Азербайджан, AZ 1148, г. Баку, ул. З. Халилова, 23.

<sup>2</sup> Гянджинский Государственный Университет; Азербайджан, AZ2001, г. Гянджа, пр. Гейдара Алиева, 425;

\*e-mail: fidan\_chem@rambler.ru

*Статья поступила 20 февраля 2019 г. Поступила после доработки 2 мая 2019 г.*

*Принята к публикации 24 июля 2019 г.*

На основе синтезированного по известной методике 3-[4-карбоксифенилазо]пентадиона-2,4 была получена 4-(2,4-бис((2-аминоэтил)имино)пентан-3-ил)дизаэнил)бензойная кислота (R). Состав и строение синтезированного реагента установлены методами элементного анализа и ЯМР-спектроскопии. Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование меди (II) с R в присутствии 8-гидроксихинолина (Ох), дифенилгуанидина (ДФГ) и этилендиамина (ЭД). Найдены оптимальные условия комплексообразования и установлен состав однородно- и разнолигандных комплексов. При взаимодействии меди (II) с R при pH 3 – 10 максимальный выход комплекса наблюдается при pH 5 ( $\lambda_{\max} = 553$  нм). Определены молярные коэффициенты поглощения и константы устойчивости комплексов меди (II). Установлена область подчинения закону Бера. В присутствии Ох, ДФГ и ЭД оптическая плотность растворов комплекса значительно возрастает, а оптимальное значение pH комплексообразования смещается в кислую область: pH = 2 – 3. Максимумы светопоглощения разнолигандных комплексов наблюдаются при 564 нм ( $\text{CuR}_2\text{-Ох}$ ), 568 нм ( $\text{CuR}_2\text{-ДФГ}$ ) и 576 нм ( $\text{CuR}_2\text{-ЭД}$ ). Сравнение констант устойчивости однородно- и разнолигандных комплексов Cu (II) показывает, что  $\text{CuR}_2\text{-ЭД}$  более устойчив, чем другие исследуемые комплексы. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование: из сравнения исследованного реагента для определения меди (II) с известными из литературы видно, что предложенный реагент более избирателен. Высокая избирательность изученных реакций позволила разработать экспрессную методику фотометрического определения меди (II) в пирите.

**Ключевые слова:** фотометрия; комплексообразование; медь (II); смешанно-лигандные комплексы; пирит; 3-[4-карбоксифенилазо]пентадион-2,4; 8-дигидроксихинолин; дифенилгуанидин; этилендиамин.

## PHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER (II) MICROQUANTITIES IN PYRITE

© Farqana S. Aliyeva<sup>1</sup>, Farida O. Mamedova<sup>2</sup>, Fidan N. Bahmanova<sup>1</sup>, Yusif Amiraly Yusibov<sup>2</sup>, Famil M. Chyragov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Baku State University, Z. Khalilov str. 23, Baku, AZ 1148, Azerbaijan.

<sup>2</sup> Ganja State University, 425 Heydar Aliyev Ave, Ganja, AZ2001, Azerbaijan; \*e-mail: fidanchem@rambler.ru

*Received February 20, 2019. Revised May 2, 2019. Accepted July 24, 2019.*

4-(2, 4-bis((2-aminoethyl)-imino)pentane-3-yl)diazanyl)benzoic acid was synthesized using 3-[4-carboxyphenylazo]pentanedione-2,4 (R) reagent obtained by the standard procedure. The composition and structure of the synthesized reagent is determined by the methods of elemental analysis and NMR spectroscopy. The complexation of copper (II) with 3-[4-carboxyphenylazo]pentanedione-2,4 (R) in the presence and in the absence of 8-hydroxyquinoline, diphenylguanidine and ethylenediamine was studied spectrophotometrically. Optimal conditions for complexation are specified and composition of homo- and mixed-ligand complexes are determined. When copper (II) interacts with R at pH 3 – 10, the maximum yield of the complex compound is observed at pH 5  $\lambda_{\max} = 553$  nm. The molar absorption coefficients and the stability constants of copper (II) complexes were determined. A range in which Beer's law is valid is determined. Study of the complex with 8-hydroxyquinoline (Ox), diphenylguanidine (DPG) and ethylenediamine (ED) present showed that under the effect of these compounds, the optical density of the complex solutions significantly increases and the pH value of the medium providing optimal complexing shifts to the acidic region: pH 2 – 3. The maxima of the absorption of mixed-ligand complexes are observed at  $\lambda = 564$  nm ( $\text{CuR}_2\text{-Ox}$ ),  $\lambda = 568$  nm ( $\text{CuR}_2\text{-DFG}$ ),  $\lambda = 576$  nm ( $\text{CuR}_2\text{-Ed}$ ). Comparison of the values of the stability constants of homo- and mixed-ligand Cu (II) complexes shows that  $\text{CuR}_2\text{-ED}$  is more stable than the other ones under study. The effect of foreign ions and masking substances on complexation was

studied. The selectivity of the obtained reagent for copper (II) determination, compared to the reagents of the same duty known from the literature appeared advantageous. The high selectivity of the studied reactions provided developing of a rapid method for copper determination in rocks. A procedure for the spectrophotometric determination of copper (II) in pyrite is developed.

**Keywords:** photometry; complexation; copper (II); mixed ligand complexes; pyrite; 3-[4-carboxyphenyl-azo]pentanedione-2,4; 8-hydroxyquinoline; diphenylguanidine; ethylenediamine.

## Введение

Развитие современной промышленности обуславливает возросшую потребность в использовании меди и ее соединений. Вследствие высокой электро- и теплопроводности медь и ее сплавы применяют в электро- и военной технике, машиностроении, ядерной и других отраслях современной промышленности. В связи с широким применением меди и ее сплавов необходима разработка новых чувствительных и избирательных методик определения ее макро- и микроколичеств. Медь и ее соединения также обладают токсичными свойствами, поэтому аналитический контроль содержания меди в экологических объектах является актуальной проблемой. В аналитической химии используют различные физико-химические методы для определения меди [1 – 5], каждый из которых характеризуется своими преимуществами и недостатками. Как показывает анализ литературных данных, спектрофотометрический метод анализа является экспрессным и дает возможность определения малых количеств меди (II) в объектах сложного состава. Метод также отвечает современным требованиям по чувствительности. Многокомпонентность объектов (эффект матрицы) делает необходимым использование реагентов, содержащих специфичные по отношению к определяемому элементу функциональные аналитические группы. По этой причине синтез нового класса органических реагентов — азопроизводных ацетилацетона — и их использование для определения меди (II) представляет теоретический и практический интерес.

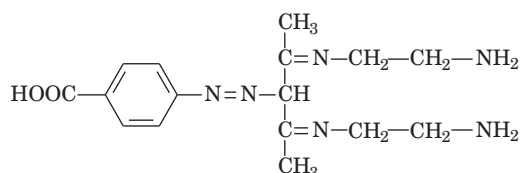
Ранее нами были синтезированы азопроизводные  $\beta$ -дикетонных и изучены их аналитические возможности [6 – 8]. Установлено, что эти реагенты обладают ценными аналитическими свойствами для определения ряда металлов. Разработаны методики фотометрического определения Cu (II) в природных и промышленных объектах [9 – 13].

Синтезирована 4-(2,4-бис((2-аминоэтил)имино)пентан-3-ил)дiazенил)бензойная кислота. На основе этого реагента получен комплекс меди. Определена кристаллическая структура этого соединения [14].

Цель настоящей работы — изучение комплексообразования синтезированного органического реагента с ионом меди.

## Экспериментальная часть

По известной методике был синтезирован 3-[4-карбоксифенилазо]пентадион-2,4 [15]. На его основе получена 4-(2,4-бис((2-аминоэтил)имино)пентан-3-ил)дiazенил)бензойная кислота (R):



Состав и строение синтезированного реагента установлены методами элементного анализа и ЯМР-спектроскопии.

Реагент хорошо растворим в воде. В работе использовали  $1 \cdot 10^{-3}$  М водные растворы R и этилендиамина и  $1 \cdot 10^{-3}$  М этанольные растворы 8-гидроксихинолина и дифенилгуанидина.

Стандартный  $1 \cdot 10^{-1}$  М раствор меди (II) готовили растворением рассчитанной навески металлической меди в HCl по методике [16]. Рабочие  $1 \cdot 10^{-3}$  М растворы получали разбавлением исходного раствора дистиллированной водой.

Для создания необходимых значений pH использовали фиксанал HCl (pH 1 – 2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3 – 11). Значение pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли с использованием спектрофотометра Lambda-40 (Perkin Elmer) и фотоколориметра КФК-2 в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см.

## Обсуждение результатов

При взаимодействии меди (II) с R при pH 3 – 10 максимальный выход комплекса наблюдается при pH 5 ( $\lambda_{\max} = 553$  нм). В этих условиях реагент имеет максимум поглощения при 283 нм (рисунок).

Исследования показали, что в присутствии 8-гидроксихинолина, дифенилгуанидина и этилендиамина оптическая плотность растворов комплекса значительно возрастает и оптимальное значение pH комплексообразования смещается в кислую область: pH = 2 – 3. Максимумы светопоглощения разнолигандных комплексов наблюдаются при  $\lambda = 564$  нм ( $\text{CuR}_2\text{-Ox}$ ), 568 нм ( $\text{CuR}_2\text{-ДФГ}$ ), 576 нм ( $\text{CuR}_2\text{-Эд}$ ).

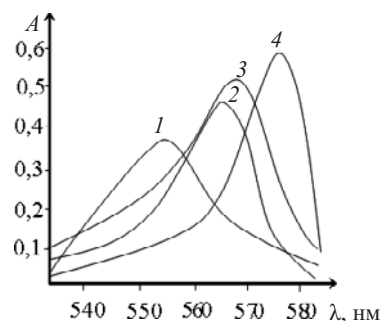
Для выбора условий комплексообразования изучено влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и времени на образование бинарного и разнолигандных комплексов. Выход комплекса  $\text{Cu}(\text{II}) - \text{R}$  максимален при концентрации  $\text{R}$   $8 \cdot 10^{-5}$  моль/л, выход комплексов  $\text{CuR}_2\text{-Ox}$ ,  $\text{CuR}_2\text{-ДФГ}$  и  $\text{CuR}_2\text{-ЭД}$  — при концентрации  $\text{R}$   $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $\text{Ox}$  —  $6 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $\text{ДФГ}$  и  $\text{ЭД}$  —  $5,6 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Комплексные соединения образуются сразу после смешивания растворов компонентов и различаются по устойчивости: в то время как однороднолигандный комплекс устойчив в течение 4 ч при нагревании до  $50^\circ\text{C}$ , разнолигандные комплексы устойчивы в течение 4 ч при нагревании до  $80^\circ\text{C}$ .

Соотношение реагирующих компонентов в комплексах установлено методами относительного выхода Старика – Барбанеля, сдвига равновесия и изомольных серий (табл. 1). Молярные коэффициенты поглощения комплексов вычислены из кривых насыщения [17]. Определены концентрационные диапазоны подчинения закону Бера (см. табл. 1).

Вычислены константы устойчивости однородно- и разнолигандных комплексов  $\text{Cu}(\text{II})$  [17]:  $\lg K = 6,24 \pm 0,05$  ( $\text{Cu-R}$ );  $6,59 \pm 0,06$  ( $\text{CuR}_2\text{-Ox}$ );  $6,64 \pm 0,07$  ( $\text{CuR}_2\text{-ДФГ}$ );  $6,98 \pm 0,04$  ( $\text{CuR}_2\text{-ЭД}$ ). Сравнение этих значений показывает, что  $\text{CuR}_2\text{-ЭД}$  более устойчив, чем другие исследуемые комплексы, поэтому реакция  $\text{Cu}(\text{II})$  с  $\text{R}$  и  $\text{ЭД}$  наиболее избирательна.

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на фотометрическое определение меди (II) в виде однородно- и разнолигандных комплексов (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что определению меди практически не мешают щелочные, щелочноземельные элементы,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Cr}(\text{III})$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Th}(\text{IV})$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$ ,  $\text{Bi}(\text{III})$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mn}(\text{II})$ , не мешают оксалаты,  $\text{ЭДТА}$ , аскорбиновая кислота, роданиды галогениды. Из сравнения реагентов для определения меди (II), известных из литературы [18, 20, 21], и исследованного в данной работе видно, что предложенные нами реагенты более избирательны. Показано, что в присутствии ди-



Спектры светопоглощения комплексов меди (II): 1 —  $\text{CuR}_2$ ; 2 —  $\text{CuR}_2\text{-Ox}$ ; 3 —  $\text{CuR}_2\text{-ДФГ}$ ; 4 —  $\text{CuR}_2\text{-ЭД}$

Absorption spectra of copper (II) complexes: 1 —  $\text{CuR}_2$ ; 2 —  $\text{CuR}_2\text{-Ox}$ ; 3 —  $\text{CuR}_2\text{-DPG}$ ; 4 —  $\text{CuR}_2\text{-ED}$

фенилгуанидина, 8-гидроксихинолина, этилендиамина избирательность реакции значительно увеличивается, что позволило разработать экспрессный способ определения меди в горной породе.

**Определение меди в пирите.** Для анализа взяли три разных образца пирита, содержащего измененный кварцевый диорит.

В смеси 8 мл  $\text{HF}$ , 3 мл  $\text{HCl}$  и 1 мл  $\text{HNO}_3$  растворяют 2 г образца. Полученную пасту обрабатывают 3 – 4 мл  $\text{HNO}_3$  при  $50 - 60^\circ$  до полной отгонки  $\text{HF}$ . Полученный осадок растворяют в воде, переносят в колбу объемом 100 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Для определения меди (II) аликвотную часть полученного раствора помещают в колбу на 25 мл, добавляют 2 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора  $\text{R}$ , 1 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора  $\text{ЭД}$  и доводят объем до метки буферным раствором ( $\text{pH}$  3). Оптическую плотность растворов измеряют при  $\lambda = 540$  нм с использованием фотоколориметра КФК-2 относительно раствора контрольного опыта. Результаты анализа проверяли атомно-абсорбционным методом (табл. 3).

## Заключение

Таким образом, на основании исследования комплексообразования меди (II) с синтезирован-

**Таблица 1.** Основные характеристики фотометрического определения меди (II)

**Table 1.** The main characteristics of the photometric determination of copper (II)

| Органический реагент                               | $\lambda_{\text{max}}$ , нм | M:R   | $\text{pH}_{\text{опт}}$ | $\varepsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$ | Диапазон подчинения закону Бера, мкг/мл |
|----------------------------------------------------|-----------------------------|-------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|
| Этилциано (2-метилкарбоксилат фенилазоацетат) [18] | 521                         | 1:2   | 1                        | 0,031773                              | 5 – 50                                  |
| R                                                  | 553                         | 1:2   | 5                        | 0,730                                 | 2,0 – 24,0                              |
| R-Ox                                               | 564                         | 1:2:1 | 3                        | 0,940                                 | 2,0 – 24,0                              |
| R-ДФГ                                              | 568                         | 1:2:1 | 3                        | 0,970                                 | 2,0 – 24,0                              |
| R-ЭД                                               | 576                         | 1:2:1 | 2                        | 1,22                                  | 0,25 – 5,12                             |

ным реагентом — 4-(2,4-бис((2-аминоэтил)иминопентан-3-ил)дiazенил)бензойной кислотой — в присутствии Ох, ДФГ и ЭД предложена чувствительная, избирательная и экспрессная методика фотометрического определения Cu (II).

Методика апробирована при определении меди (II) в пирите, ее правильность подтверждена сравнением с результатами атомно-абсорбционного анализа. Разработанный способ может быть использован для определения микроколичеств Cu (II) в сложных объектах.

**Таблица 2.** Мольные соотношения комплексов Cu (II) с различными реагентами и посторонних ионов (маскирующих веществ)

**Table 2.** Molar ratios of Cu (II) complexes with different reagents and foreign ions (masking substances)

| Посторонний ион<br>или маскирующее вещество           | R      | R-Ox   | R-ДФГ  | R-ЭД   | N,N'-ди(2-карбокси-<br>этил)3,4-ксилидин [19] |
|-------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|-----------------------------------------------|
| Na                                                    | *      | *      | *      | *      | 1:1796                                        |
| K                                                     | *      | *      | *      | *      | 1:3046                                        |
| Ca                                                    | *      | *      | *      | *      | 1:312                                         |
| Ba                                                    | *      | *      | *      | *      | 1:642                                         |
| Cd                                                    | *      | *      | *      | *      | 1:875                                         |
| Zn                                                    | 1:845  | 1:1555 | 1:1600 | 1:1580 | 1:508                                         |
| Mn (II)                                               | 1:1250 | 1:1800 | 1:1800 | 1:1850 | 1:43                                          |
| Ni (II)                                               | 1:60   | 1:145  | 1:140  | 1:160  | 1:461                                         |
| Co (II)                                               | 1:200  | 1:360  | 1:370  | 1:385  | 1:276                                         |
| Pb (II)                                               | 1:820  | 1:1340 | 1:1340 | 1:1565 | —                                             |
| Cr (III)                                              | 1:1100 | 1:1950 | 1:1950 | 1:2000 | —                                             |
| Al                                                    | 1:1600 | 1:2030 | 1:2055 | 1:2100 | 1:126                                         |
| Sm (III)                                              | 1:1400 | 1:1820 | 1:1890 | 1:1920 | 1:700                                         |
| Fe (III)                                              | 1:6    | 1:12   | 1:13   | 1:16   | 1:9                                           |
| Ga                                                    | 1:170  | 1:280  | 1:275  | 1:300  | —                                             |
| In                                                    | 1:240  | 1:400  | 1:440  | 1:480  | —                                             |
| Bi (III)                                              | 1:150  | 1:255  | 1:265  | 1:280  | 1:163                                         |
| Sn (IV)                                               | 1:80   | 1:210  | 1:205  | 1:220  | —                                             |
| Th (IV)                                               | 1:230  | 1:375  | 1:390  | 1:420  | —                                             |
| Mo (VI)                                               | 1:870  | 1:1530 | 1:1535 | 1:1545 | 1:450                                         |
| W (VI)                                                | 1:800  | 1:1420 | 1:1480 | 1:1540 | —                                             |
| C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>           | 1:170  | 1:240  | 1:265  | 1:280  | 1:21                                          |
| ЭДТА                                                  | 1:10   | 1:20   | 1:20   | 1:20   | —                                             |
| Тиомочевина                                           | 1:340  | 1:500  | 1:500  | 1:500  | —                                             |
| Лимонная кислота                                      | 1:850  | 1:1000 | 1:1000 | 1:1100 | —                                             |
| Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O | *      | *      | *      | *      | —                                             |
| Аскорбиновая кислота                                  | *      | *      | *      | *      | —                                             |
| Сульфосалициловая кислота                             | *      | *      | *      | *      | —                                             |
| Винная кислота                                        | *      | *      | *      | *      | —                                             |
| F <sup>-</sup>                                        | 1:70   | 1:95   | 1:95   | 1:95   | 1:58                                          |

\* Не мешают определению.

**Таблица 3.** Результаты определения меди (%) в пирите ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

**Table 3.** The results of copper determination (%) in pyrite ( $n = 5$ ;  $P = 0.95$ )

| Номер образца | Фотометрия   | $S_r$ | Атомно-абсорбционная спектрометрия | $S_r$ |
|---------------|--------------|-------|------------------------------------|-------|
| 1             | 0,59 ± 0,014 | 0,012 | 0,599 ± 0,005                      | 0,004 |
| 2             | 0,92 ± 0,012 | 0,010 | 0,927 ± 0,004                      | 0,003 |
| 3             | 4,12 ± 0,12  | 0,104 | 4,18 ± 0,005                       | 0,004 |

## ЛИТЕРАТУРА

- Okiei W., Ogunlesi M., Adio-Adepoju A., Oluboyo M. Determination of Copper and Lead in Water Samples from Zamfara State, Nigeria by Linear Sweep Anodic Stripping Voltammetry / *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016. Vol. 11. P. 8280 – 8294. DOI: 10.20964/2016.10.06.
- Kun L., Zhuoyuan C., Xiaoying S., et al. Quantitative Determination of the Amount of Copper (I) Oxide in the Corrosion Products Formed on Copper by the Potassium Permanganate Titration Method / *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. Vol. 12. P. 11556 – 11570. DOI: 10.20964/2017.12.23.
- Desanka Z. S., Ferenc T. P., Stanislava Z. G. Determination of copper in wine by anodic stripping voltammetry with rotating glassy carbon and microfiber carbon electrode / *Croat. Chem. Acta.* 2017. Vol. 90. N 2. P. 353 – 357. DOI: 10.5562/cca3178.
- Genica C., Mihai I., Radu A. M., et al. GF-AAS method for quantifying the copper in biological samples with applications in copper sulfate poisoning / *Trends Toxicol. Rel. Sci.* 2017. Vol. 1. N 1. P. 94 – 101.
- Zaitsev N., Stanev D., Stancheva K., et al. Simultaneous determination of copper and lead in environmental samples by anodic stripping voltammetry / *Donnish J. Pure Appl. Chem.* 2017. Vol. 3. N 1. P. 1 – 6.
- Алиева Р. А., Чырагов Ф. М., Махмудов К. Т. Фотометрическое определение меди (II) в нефтяных шлаках / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2004. Т. 70. № 9. С. 22 – 25.
- Гаджиева С. Р., Махмудов К. Т., Чырагов Ф. М. Исследование комплексообразования меди (II) с азопроизводным 2-теноилтрифторацетона / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2005. Т. 71. № 9. С. 14 – 17.
- Алиева Р. А., Чырагов Ф. М., Махмудов К. Т. Азопроизводное 2-теноилтрифторацетона как реагента для фотометрического определения меди (II) / *Журн. аналит. химии.* 2005. Т. 60. № 2. С. 157 – 161.
- Fornea V., Trupina S., Vasilica A. I., Bulgariu L. Spectrophotometric determination of Cu (II), Co (II) and Ni (II) ions in mono and multi-component systems / *Bul. Inst. Polit. Iasi.* 2016. Vol. 62(66). N 2. P. 9 – 20.
- Admasu D., Nagarjuna D. R., Nigussie K. M. Spectrophotometric determination of Cu (II) in soil and vegetable samples collected from Abraha Atsbeha, Tigray, Ethiopia using heterocyclic thiosemicarbazone / *SpringerPlus.* 2016. Vol. 5. P. 1169. DOI: 10.1186/s40064-016-2848-3.
- Omarova S., Demir S., Andaca M. Development of a new spectrophotometric based flow injection analysis method for the determination of copper (II) / *J. Taibah Univ. Sci.* 2018. Vol. 12. N 6. P. 820 – 825. DOI: 10.1080/16583655.2018.1521710.
- Duangthong S., Rattanadaecha K., Cheewasedtham W., et al. Simple digestion and visible spectrophotometry for copper determination in natural rubber latex / *ScienceAsia.* 2017. Vol. 43. P. 369 – 376. DOI: 10.2306/scienceasia1513-1874.2017.43.369.
- Le N. T., Le V. T., Nguyen X. C. Simultaneous spectrophotometric determination of Cu (II) and Co (II) using 5-bromosalicylaldehyde thiosemicarbazone by partial least squares regression method / *Rasayan J. Chem.* 2018. Vol. 11. N 2. P. 850 – 856. DOI: 10.7324/RJC.2018.1122088.
- Магерамов А. М., Цинцадзе М. Г., Алиева Р. А. и др. Кристаллическая структура комплекса меди (II) с ацетилацетоном и этилендиамином, полученного путем темплатного синтеза / *Журн. структурной химии.* 2017. Т. 58. № 4. С. 866 – 868. DOI: 10.15372/JSC20170427.
- Алиева Р. А., Мамедова Ф. О., Бахманова Ф. Н. и др. Спектрофотометрическое определение меди бис-(3-фенилазопентадион-2,4)-этилен диимином в присутствии и отсутствии аминов / *Азербайджанский хим. журн.* 2016. № 1. С. 79 – 82.
- Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Наука, 1964. — 261 с.
- Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1972. — 407 с.
- Mezaal E. N., Kawther A. S., Zaki A. N., Rumez R. M. Spectrophotometric Determination of Cu (II) by complex with ethyl cyano(2-methyl carboxylate phenyl azo acetate) (ECA) / *Ibn Al-Haitham Journal for Pure & Applied Science.* 2017. Vol. 30. N 1. P. 96 – 106.
- Aliyeva R. A. Photometric definition of copper (II) in alloys on the basis of zine / *Kafkas Üniv. Fen Bil. Enst. Derg.* 2009. Vol. 2. N 2. P. 49 – 53.
- Lutfullah S. S., Nafisur R., Syed N. H. A., et al. UV Spectrophotometric determination of Cu (II) in synthetic mixture and water samples / *J. Chin. Chem. Soc.* 2010. Vol. 57. P. 622 – 631. DOI: 10.1002/jccs.20100008.
- Ghazya S. E., El-Shazly R. M., El-Shahawib M. S., et al. Spectrophotometric Determination of copper (II) in natural waters, vitamins and certified steel scrap samples using acetophenone-p-chlorophenylthiosemicarbazone / *J. Iran. Chem. Soc.* 2006. Vol. 3. N 2. P. 140 – 150. DOI: 10.1007/BF03245941.

## REFERENCES

- Okiei W., Ogunlesi M., Adio-Adepoju A., Oluboyo M. Determination of Copper and Lead in Water Samples from Zamfara State, Nigeria by Linear Sweep Anodic Stripping Voltammetry / *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016. Vol. 11. P. 8280 – 8294. DOI: 10.20964/2016.10.06.
- Kun L., Zhuoyuan C., Xiaoying S., et al. Quantitative Determination of the Amount of Copper (I) Ioxide in the Corrosion Products Formed on Copper by the Potassium Permanganate Titration Method / *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. Vol. 12. P. 11556 – 11570. DOI: 10.20964/2017.12.23.
- Desanka Z. S., Ferenc T. P., Stanislava Z. G. Determination of copper in wine by anodic stripping voltammetry with rotating glassy carbon and microfiber carbon electrode / *Croat. Chem. Acta.* 2017. Vol. 90. N 2. P. 353 – 357. DOI: 10.5562/cca3178.
- Genica C., Mihai I., Radu A. M., et al. GF-AAS method for quantifying the copper in biological samples with applications in copper sulfate poisoning / *Trends Toxicol. Rel. Sci.* 2017. Vol. 1. N 1. P. 94 – 101.
- Zaitsev N., Stanev D., Stancheva K., et al. Simultaneous determination of copper and lead in environmental samples by anodic stripping voltammetry / *Donnish J. Pure Appl. Chem.* 2017. Vol. 3. N 1. P. 1 – 6.
- Alieva R. A., Chyragov F. M., Mahmudov K. T. Photometric determination of copper (II) in oil sludge / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2004. Vol. 70. N 9. P. 22 – 25 [in Russian].
- Gadzhieva S. R., Mahmudov K. T., Chyragov F. M. Investigation of copper (II) complexation with the azo-derivative of 2-tenoyltrifluoroacetone / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2005. Vol. 71. N 9. P. 14 – 17 [in Russian].
- Alieva R. A., Chyragov F. M., Mahmudov K. T. Azo derivative of 2-thenoyltrifluoroacetone as a reagent for photometric determination of copper (II) / *J. Anal. Chem.* 2005. Vol. 60. N 2. P. 137 – 140.
- Fornea V., Trupina S., Vasilica A. I., Bulgariu L. Spectrophotometric determination of Cu (II), Co (II) and Ni (II) ions in mono and multi-component systems / *Bul. Inst. Polit. Iasi.* 2016. Vol. 62(66). N 2. P. 9 – 20.
- Admasu D., Nagarjuna D. R., Nigussie K. M. Spectrophotometric determination of Cu (II) in soil and vegetable samples collected from Abraha Atsbeha, Tigray, Ethiopia using heterocyclic thiosemicarbazone / *SpringerPlus.* 2016. Vol. 5. P. 1169. DOI: 10.1186/s40064-016-2848-3.
- Omarova S., Demir S., Andaca M. Development of a new spectrophotometric based flow injection analysis method for the determination of copper (II) / *J. Taibah Univ. Sci.* 2018. Vol. 12. N 6. P. 820 – 825. DOI: 10.1080/16583655.2018.1521710.
- Duangthong S., Rattanadaecha K., Cheewasedtham W., et al. Simple digestion and visible spectrophotometry for copper determination in natural rubber latex / *ScienceAsia.* 2017. Vol. 43. P. 369 – 376. DOI: 10.2306/scienceasia1513-1874.2017.43.369.
- Le N. T., Le V. T., Nguyen X. C. Simultaneous spectrophotometric determination of Cu (II) and Co (II) using 5-bromosalicylaldehyde thiosemicarbazone by partial least squares regression method / *Rasayan J. Chem.* 2018. Vol. 11. N 2. P. 850 – 856. DOI: 10.7324/RJC.2018.1122088.
- Магерамов А. М., Цинцадзе М. Г., Алиева Р. А. и др. Кристаллическая структура комплекса меди (II) с ацетилацетоном и этилендиамином, полученного путем темплатного синтеза / *Журн. структурной химии.* 2017. Т. 58. № 4. С. 866 – 868. DOI: 10.15372/JSC20170427.
- Алиева Р. А., Мамедова Ф. О., Бахманова Ф. Н. и др. Спектрофотометрическое определение меди бис-(3-фенилазопентадион-2,4)-этилен диимином в присутствии и отсутствии аминов / *Азербайджанский хим. журн.* 2016. № 1. С. 79 – 82.
- Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Наука, 1964. — 261 с.

- per determination in natural rubber latex / *ScienceAsia*. 2017. Vol. 43. P. 369 – 376. DOI: 10.2306/scienceasia1513-1874.2017.43.369.
13. **Le N. T., Le V. T., Nguyen X. C.** Simultaneous spectrophotometric determination of Cu (II) and Co (II) using 5-bromosalicylaldehyde thiosemicarbazone by partial least squares regression method / *Rasayan J. Chem.* 2018. Vol. 11. N 2. P. 850 – 856. DOI: 10.7324/RJC.2018.1122088.
  14. **Maharramov A. M., Tsintsadze M. G., Alieva R. A., et al.** Crystal structure of the copper (II) complex with acetylacetone and ethylenediamine obtained by template synthesis / *J. Struct. Chem.* 2017. Vol. 58. N 4. P. 828 – 830. DOI: 10.15372/JSC20170427.
  15. **Alieva R. A., Mamedova F. O., Bahmanova F. N., et al.** Spectrophotometric determination of copper with N,N'-bis-(3-phenylazo-2,4-pentanedione)-ethylene diimine in presence and absence of amines / *Azerb. Khim. Zh.* 2016. N 1. P. 79 – 82 [in Russian].
  16. **Korostelev P. P.** Preparation of Solutions for Chemical Analysis Works. — Moscow: Nauka, 1964. — 261 p. [in Russian].
  17. **Bulatov M. I., Kalinkin I. P.** A practical guide to photometric and spectrophotometric method of analysis. — Leningrad: Khimiya, 1972. — 407 p. [in Russian].
  18. **Mezaal E. N., Kawther A. S., Zaki A. N., Rumez R. M.** Spectrophotometric Determination of Cu (II) by complex with ethyl cyano(2-methyl carboxylate phenyl azo acetate) (ECA) / *Ibn Al-Haitham Journal for Pure & Applied Science*. 2017. Vol. 30. N 1. P. 96 – 106.
  19. **Aliyeva R. A.** Photometric definition of copper (II) in alloys on the basis of zine / *Kafkas Üniv. Fen Bil. Enst. Derg.* 2009. Vol. 2. N 2. P. 49 – 53.
  20. **Lutfullah S. S., Nafisur R., Syed N. H. A., et al.** UV Spectrophotometric determination of Cu (II) in synthetic mixture and water samples / *J. Chin. Chem. Soc.* 2010. Vol. 57. P. 622 – 631. DOI: 10.1002/jccs.201000008.
  21. **Ghazya S. E., El-Shazly R. M., El-Shahawib M. S., et al.** Spectrophotometric Determination of copper (II) in natural waters, vitamins and certified steel scrap samples using acetophenone-p-chlorophenylthiosemicarbazone / *J. Iran. Chem. Soc.* 2006. Vol. 3. N 2. P. 140 – 150. DOI: 10.1007/BF03245941.

# Исследование структуры и свойств Structure and properties investigation

**Физические методы  
исследования и контроля**

**Physical methods  
of investigation and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-10-29-34>

## **ВЛИЯНИЕ ЭКСПОНИРОВАНИЙ ТЕСТ-ПЛАСТИН НА ПОГРЕШНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОРРОЗИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ**

© **Михаил Леонидович Галкин**

Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана, Россия, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1; e-mail: [gml@hladonositeli.ru](mailto:gml@hladonositeli.ru)

*Статья поступила 9 апреля 2019 г. Поступила после доработки 20 августа 2019 г.  
Принята к публикации 23 августа 2019 г.*

Представлены результаты серийных сравнительных исследований коррозионного воздействия охлаждающих жидкостей на основе этилен- (ОЖ-40) и пропиленгликоля (ХНТ-НВ-40). Установлено, что данные, полученные после экспонирования тестовых пластин в одной партии испытуемого антифриза непрерывно в течение 336 ч при температуре  $88 \pm 2$  °C согласно принятым методикам, существенно отличаются. Действующие стандарты не регламентируют количество использований (экспонирований) контрольных образцов основных групп черных и цветных металлов, а только ограничивают их толщину, которая из-за коррозии и регламентных чисток уменьшается. Применение в антифризах высокоэффективных ингибиторов коррозии позволяет сохранить пластины в пределах допустимой толщины в течение примерно 10 испытаний, однако относительная погрешность результатов оценки коррозионного воздействия между параллельными сериями при этом сильно возрастает. Ужесточение требований к эксплуатационной безопасности и периоду амортизации теплообменного оборудования, систем и производственных комплексов, появление и применение новых тепло- и хладоносителей делают актуальными выявление и устранение системной ошибки в испытаниях, результаты которых используются разработчиками, производителями и потребителями. Коррозионные испытания охлаждающих жидкостей ОЖ-40 и ХНТ-НВ-40 показали, что на погрешность получаемых данных влияет количество экспонирований тест-пластин. Предложены рекомендации по ограничению числа использований пластин и, соответственно, исключению ошибки и обеспечению допустимой погрешности в определении показателя скорости коррозии (коррозионного воздействия). Таким образом можно повысить точность результатов коррозионных измерений в процессе производства, мониторинга при эксплуатации, а также эффективность подбора антифризов и аддитивов к ним.

**Ключевые слова:** антифризы; этиленгликоль; пропиленгликоль; коррозионное воздействие; погрешность; тестовые металлические пластины; экспонирование.

## **THE IMPACT OF THE NUMBER OF EXPOSURES OF THE TEST-PLATES ON THE ERROR OF DETERMINATION OF CORROSION EFFECT OF THE COOLING LIQUID**

© **Mikhail L. Galkin**

Bauman Moscow State Technical University; 2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005, Russia;  
e-mail: [gml@hladonositeli.ru](mailto:gml@hladonositeli.ru)

*Received April 9, 2019. Revised August 20, 2019. Accepted August 23, 2019.*

The results of repeated serial comparative laboratory studies of the corrosive effects of different coolants (OZh-40 and KhNT-NV-40) based on ethylene- and propylene glycol, respectively, are presented. A signifi-

cant discrepancy is revealed between the obtained results according to accepted and approved procedures for the test-plates continuously exposed for 336 h at a temperature of  $88 \pm 2^\circ\text{C}$  in the same batch of test antifreeze. The current standards do not regulate the frequency of their using, i.e., the number of exposures of the control samples of the main groups of ferrous and non-ferrous metals, but only limit their thickness, which is naturally reduced due to corrosion and routine cleanings. The use of highly effective corrosion inhibitors in antifreezes allows the plates to be kept within the permissible thickness for about 10 tests, however, the relative error of assessing the corrosion effect between parallel series significantly increases. Strengthening of the requirements to the operational safety and depreciation period of heat exchange equipment, systems and production complexes, development and conversion of the new heating agent and coolants entails the necessity of elimination of the system errors in the tests, the results of which are used by design engineers, developers, manufacturers and consumers. Corrosion tests of the coolants showed that the number of exposures of the test plates affected the accuracy of the obtained data. Recommendations regarding limitation of the number of plate exposures and, accordingly, elimination of the system errors and ensuring an acceptable error in determination of the corrosion rate (corrosion effect) are specified with the goal to increase the accuracy of the corrosion measurements upon production and operation monitoring, as well as the efficiency of the selection of antifreeze and additives to them.

**Keywords:** antifreezes; ethylene glycol; propylene glycol; corrosion; error; test metal plates; exposure.

## Введение

Хладоносители — охлаждающие жидкости (ОЖ), промежуточные хладоносители, антифризы, теплопередающие жидкости и др. — используют в качестве рабочих жидкостей в системах холодоснабжения, теплообменных аппаратах, работающих при низких и умеренных температурах, на химических, фармацевтических и пищевых производствах, в двигателях внутреннего сгорания и др. [1].

Важная характеристика ОЖ — коррозионная активность по отношению к контактирующим с ней в процессе эксплуатации оборудования металлам и сплавам [2]. На них могут появляться признаки коррозии в виде отдельных точек или пятен темного или светлого оттенков — «язвы» и/или отложения продуктов коррозии, цвет которых определяется цветом основы металла, его оксида или гидроксида. Так, на стали — это железосодержащие оксиды светло- и темно-серого цветов и/или ржавчина от светло-желтого до бурого оттенков, на металле с гальванопокрытием — белая ржавчина, на меди и цинке — зелено-ватоголубые и белые пятна, на алюминии — темно-серая пленка [3].

Показатели коррозии металлов и сплавов определяют согласно ГОСТ 9.908, DIN 53160/2, коррозионное воздействие (КВ) антифризов и теплоносителей на металлы — ASTM G31, ASTM D4340 и D1384 (аналог ГОСТ 28084). На практике коррозионное состояние оборудования в процессе эксплуатации значительно отличается от прогнозов, сделанных на основании лабораторных испытаний. Одна из причин — используемые стандартные методики не предназначены для испытаний хладоносителей и не учитывают в достаточной мере особенности их эксплуатации. В связи с возросшими современными требованиями к эксплуатационной безопасности и периоду амортизации оборудования и производ-

ственных комплексов [4], применением новых материалов в теплообменных системах (например, припоев с медными или цинковыми покрытиями [5], эффективных ингибирующих композиций в антифризах [6]) повысилась необходимость точности определения КВ ОЖ [7, 8].

Действующие стандарты на коррозионные испытания регламентируют только толщину контрольных образцов, которая в коррозионно-активных ОЖ уменьшается в силу коррозии и последующих чисток. Применение в антифризах высокоэффективных ингибиторов коррозии позволяет сохранить толщину пластины в допустимых пределах в течение примерно 10 испытаний, однако количество использований (экспонирований) тестовых образцов (пластин металлов) нормативами не ограничивается. Вместе с тем при неоднократном использовании тест-образцов выявлены большие расхождения в значениях скорости коррозии металлов, что влияет на достоверность результатов.

Цель работы — исследование зависимости КВ ОЖ от количества экспонирований тестовых образцов — пластин металлов.

## Материалы, оборудование, методика

Современные ОЖ изготавливают на основе этилен- и пропиленгликоля, глицерина и др. [9, 10]. Антифризы на основе этиленгликоля (ГОСТ 28084) распространены очень широко из-за своей дешевизны и сырьевой доступности [11, 12]. В последнее время на пищевых и фармацевтических производствах, в системах кондиционирования офисов, гипермаркетов, общественных зданий и др. больше применяют низкотоксичные антифризы на основе пропиленгликоля [13].

Исследовали образцы антифризов на основе этилен- (марка ОЖ-40) и пропиленгликоля (мар-

ка ХНТ-НВ-40) (табл. 1). Скорость коррозии определяли по изменению массы подготовленных тестовых образцов металлов после непрерывной (336 ч) выдержки в установке со средой ОЖ при температуре  $88 \pm 2^\circ\text{C}$  и перемешивании воздухом (расход —  $100 \pm 5\text{ см}^3/\text{мин}$ ) (ГОСТ 28084).

Установка для коррозионных испытаний (рис. 1) включала термостат, сосуд 3 из термостойкого стекла (диаметр — 55 – 60 мм, объем — 300 – 500 см<sup>3</sup>) с пришлифованной крышкой 5 с отверстиями для термометра, обратного холодильника 4 и аэратора 1 (стеклянной трубки с шариком и отверстием диаметром 0,5 – 1,0 мм на погружаемом конце для подачи воздуха во время испытаний).

Использовали следующие марки металлов: сталь 20 (ГОСТ 1050), медь М1 (ГОСТ 859), припой ПОС-40-2 (ГОСТ 21930), латунь Л63 (ГОСТ 931, ГОСТ 2208), алюминий АК9 (ГОСТ 1583), чугун СЧ 18-36 (ГОСТ 1412). Из них изготавливали прямоугольные пластины  $(50,0 \pm 0,5) \times (25,0 \pm 0,5)$  мм толщиной  $1,5 \pm 0,5$  (медь, припой, латунь, сталь) и  $3,0 \pm 0,5$  мм (чугун, алюминий) с отверстиями (диаметр — 5 – 6, расстояние



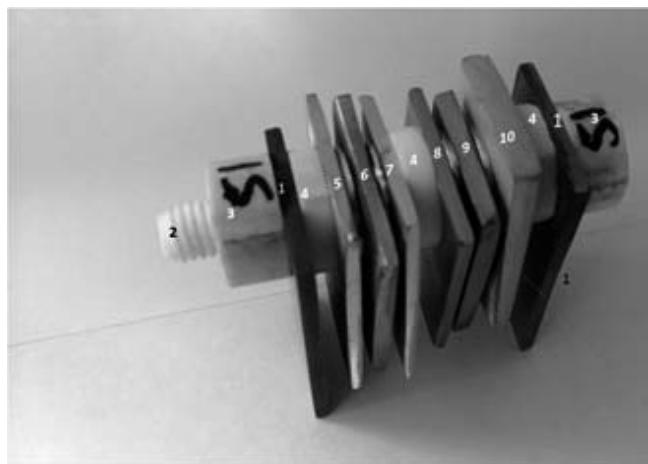
Рис. 1. Установка для определения КВ

Fig. 1. Installation for determining the corrosive effects

Таблица 1. Характеристики антифризов

Table 1. Characteristics of the antifreezes

| Показатель                                                   | Антифриз                                                            |                                                                                                                                                                                                    |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                              | ОЖ-40 (ГОСТ 28084)                                                  | ХНТ-НВ-40 (ТУ 2422-011-11490846-07)                                                                                                                                                                |
| Основа                                                       | Моноэтиленгликоль                                                   | Монопропиленгликоль                                                                                                                                                                                |
| Пакет присадок                                               | G12                                                                 | Гибридный                                                                                                                                                                                          |
| Срок эксплуатации согласно НД, лет                           | 5 – 7                                                               | 15                                                                                                                                                                                                 |
| Токсичность LD <sub>50</sub> , г/кг                          | 23                                                                  | 35                                                                                                                                                                                                 |
| Класс опасности (по ГОСТ 12.1.7)                             | 3                                                                   | 4                                                                                                                                                                                                  |
| Внешний вид                                                  | Прозрачная однородная окрашенная жидкость без механических примесей | Прозрачная однородная жидкость со слабым характерным запахом без механических примесей. Допускается небольшая желтизна песочного цвета (по иодной шкале до 40 ед.). Может быть окрашена красителем |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>                                 | 1,065 – 1,085                                                       | 1,100                                                                                                                                                                                              |
| Температура начала кристаллизации, °C (не выше)              | –40                                                                 | –40                                                                                                                                                                                                |
| Температура начала перегонки, °C (не ниже)                   | 100                                                                 | —                                                                                                                                                                                                  |
| Температура кипения, °C (не ниже)                            | —                                                                   | 110                                                                                                                                                                                                |
| Коррозионное воздействие на металлы, г/(м · сут) (не более): |                                                                     |                                                                                                                                                                                                    |
| медь, латунь, сталь, чугун, алюминий                         | 0,1                                                                 | 0,1                                                                                                                                                                                                |
| припой                                                       | 0,2                                                                 | 0,2                                                                                                                                                                                                |
| Объем пены, см <sup>3</sup> (не более)                       | 30                                                                  | —                                                                                                                                                                                                  |
| Устойчивость пены, с (не более)                              | 3                                                                   | 3                                                                                                                                                                                                  |
| Набухание резин, % (не более)                                | 5                                                                   | 2                                                                                                                                                                                                  |
| Водородный показатель (рН)                                   | 7,5 – 11,0                                                          | 7,5 – 10,0                                                                                                                                                                                         |
| Щелочность, см <sup>3</sup> (не менее)                       | 10                                                                  | 3                                                                                                                                                                                                  |
| Динамическая вязкость, МПа · с (при –35 °C)                  | 48                                                                  | 110                                                                                                                                                                                                |



**Рис. 2.** Держатель образцов металлов с набором тест-пластин

**Fig. 2.** Metal sample holder with a set of test plates

от верхнего края — 10–11 мм) на равном расстоянии от боковых сторон для подвеса и закрепления винтом. Зачищенные от заусенцев и шлифованные наждачной бумагой пластины перед испытанием промывали дистиллированной водой, обезжиривали спиртом или ацетоном, затем высушивали (изменение массы —  $\pm 0,0001$  г) и хранили в эксикаторе при комнатной температуре.

Перед началом испытания пластины в определенной последовательности устанавливали на держатель 2 (рис. 2) — крепежный винт (длина —  $50,0 \pm 0,5$ , диаметр —  $4,5 - 5,0$  мм) с резьбой и гайками 3 на концах и с двумя латунными подставками 1 ( $60,0 \pm 0,5$ )  $\times$  ( $30,0 \pm 0,5$ )  $\times$  ( $1,5 \pm 0,5$ ) мм. На держателе одна группа металлов (медь 5, припой 6, латунь 7) с латунными прокладками между ними отделялась от другой (сталь 8, чугун 9, алюминий 10) со стальными прокладками и от латунных подставок прокладками толщиной 3–5 мм, изготовленными (как

винт и гайки) из изоляционного материала — фторопласта. Собранный комплект, закрученный гайками, помещали в чистый сухой сосуд, куда добавляли ОЖ (превышение уровня ОЖ над пластинами — 10–15 мм). Сосуд герметично закрывали крышкой, через которую в ОЖ вставляли холодильник, термометр и аэратор. Уровень ОЖ в сосуде поддерживали постоянным (во время испытания при необходимости добавляли в сосуд через обратный холодильник дистиллированную воду).

Сосуд с набором образцов и ОЖ помещали в термостат и выдерживали. По окончании экспонирования образцы вынимали из ОЖ, чистили мягкой стиральной резинкой или щеткой от коррозионных, солевых и накипных отложений, промывали, обезжиривали и взвешивали.

Скорость коррозии  $V$  [г/(м<sup>2</sup> · сут)] вычисляли для каждого образца металла с учетом коррозионных потерь по формуле

$$V = \frac{24 \cdot 10^6 \cdot (m_1 - m_2)}{336 \cdot 2 \cdot (la + lb + ab)},$$

где  $m_1, m_2$  — массы образца металла до и после испытания, г;  $2(la + lb + ab)$  — площадь образца, рассчитанная по сумме площадей его сторон с длиной  $l$ , шириной  $a$  и толщиной  $b$ , мм<sup>2</sup>;  $10^6$  — коэффициент пересчета площади поверхности образца в квадратные метры; 336 — время экспонирования образца, ч; 24 — коэффициент пересчета времени в сутки.

За результат испытания принимали среднеарифметическое трех параллельных определений, в которых относительное допустимое расхождение между наиболее отличающимися значениями не превышало 50 % их среднего значения (ГОСТ 9.905). Заметим, что относительная суммарная погрешность результатов испытаний при доверительной вероятности 0,95 по принятым стандартам составляет: для меди, латуни, алюминия, чугуна, стали —  $\pm 28$ , для припоя —  $\pm 50$  %.

**Таблица 2.** Скорость коррозии металлических пластин в одной партии ОЖ-40 (числитель) и ХНТ-НВ-40 (знаменатель), г/(м<sup>2</sup> · сут)

**Table 2.** Corrosion rate of the metal plates in the same batch of OZh-40 (numerator) and KhNT-NV-40 (denominator), g/(m<sup>2</sup> · day)

| Марка металла   | Количество экспонирований |               |               |               |               |               |
|-----------------|---------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                 | 1                         | 2             | 3             | 4             | 5             | 6             |
| Припой ПОС-40-2 | 0,0448/0,0408             | 0,0794/0,0621 | 0,1240/0,1205 | 0,0932/0,1835 | 0,3021/0,2910 | 0,2673/0,4622 |
| Медь М1         | 0,0661/0,0401             | 0,0655/0,0318 | 0,0716/0,0226 | 0,0607/0,0376 | 0,0998/0,0845 | 0,1512/0,1236 |
| Латунь Л63      | 0,0704/0,0383             | 0,0643/0,0117 | 0,1149/0,0261 | 0,0749/0,0550 | 0,1054/0,0649 | 0,1212/0,0854 |
| Сталь 20        | 0,0562/0,0655             | 0,0414/0,0488 | 0,0434/0,0409 | 0,0594/0,0333 | 0,0727/0,0747 | 0,1109/0,1180 |
| Чугун СЧ 18-36  | 0,0477/0,0819             | 0,0765/0,0711 | 0,0792/0,0806 | 0,0843/0,1157 | 0,0947/0,1259 | 0,1526/0,1489 |
| Алюминий АК9    | 0,0618/0,0380             | 0,0299/0,0649 | 0,0650/0,0556 | 0,1319/0,0848 | 0,1502/0,0892 | 0,1736/0,1205 |

Погрешность результатов измерения  $V$  рассчитывали после экспонирования в одной партии антифриза пластин, которые перед проведением первого испытания нумеровали. После экспонирования и взвешивания тест-пластины маркировали рисками по числу экспонирований и передавали для повторных определений КВ той же партии ОЖ.

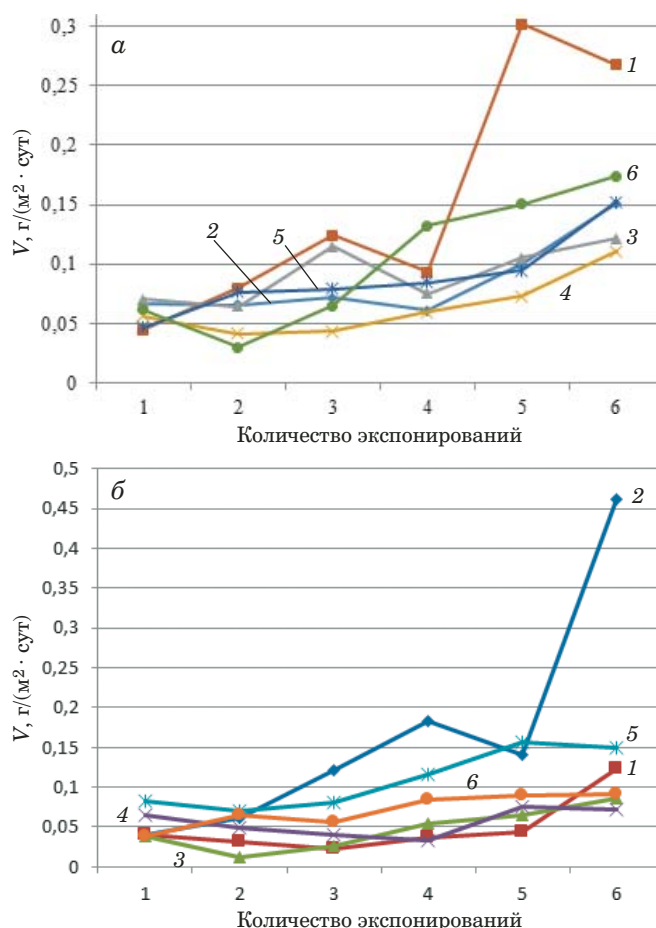
### Обсуждение результатов

Среднеарифметические результаты исследований КВ ОЖ на образцы металлов в зависимости от количества их экспонирований приведены в табл. 2 и на рис. 3.

Видно, что КВ ОЖ-40 на четвертом использовании алюминиевых образцов превысила установленный максимум (см. табл. 1), ХНТ-НВ-40 — на шестом, хотя испытывали те же партии антифриза. Для образцов стали и меди скорость коррозии превысила максимально допустимую величину на шестом экспонировании (ОЖ-40 и ХНТ-НВ-40). Для чугуна она приблизилась к максимуму на пятом (ОЖ-40) и четвертом (ХНТ-НВ-40) испытаниях, для латуни — на пятом (ОЖ-40). Скорость коррозии припоя после четвертого экспонирования в исследуемых ОЖ росла особенно быстро (см. рис. 3).

С увеличением числа экспонирований образцов скорость их коррозии в той же ОЖ повышается (см. рис. 3), что связано с ростом погрешности вследствие системной ошибки при выполнении испытаний. Скачок скорости, определенный по ГОСТ 28084, обусловлен такими явлениями, как накопление дислокаций кристаллической решетки в течение каждого экспонирования, рост флуктуаций микротвердости на поверхности металла, изменение электрического слоя и, как следствие, поверхностного натяжения. Переход катионов группы металлов в раствор теплоносителя и их взаимодействие при экспонировании вызывают рост скорости разрушения контрольных образцов и потерю их массы (особенно тех, которые уже неоднократно использовались при испытаниях) из-за увеличения дефектов (дислокаций, пор, трещин, царапин и др.) [14] и, соответственно, КВ ОЖ.

Скорости коррозии металлов в ОЖ-40 и ХНТ-НВ-40 превышали допустимую суммарную погрешность для образцов из алюминия и чугуна при экспонировании более 4 раз, для припоя, меди, латуни и стали — более 5. Удовлетворительную сходимость значений коррозионной активности получили для следующего количества экспонирований: алюминий, припой, чугун — не более 3; латунь — не более 4; медь, сталь — не более 5. Для припоя число экспонирований следует ограничить двумя вследствие его более высокой



**Рис. 3.** Зависимости скорости коррозии тест-пластин металлов в ОЖ-40 (а) и ХНТ-НВ-40 (б) от количества экспонирований: 1 — медь; 2 — припой; 3 — латунь; 4 — сталь; 5 — чугун; 6 — алюминий

**Fig. 3.** The dependence of the corrosion rate of the studied metal test-plates in OZh-40 (a) and KhNT-NV-40 (b) in the number of exposures: 1 — copper; 2 — solder; 3 — brass; 4 — steel; 5 — cast iron; 6 — aluminum

скорости коррозии, которая после четвертого использования растет экспоненциально и быстро превышает допустимую погрешность.

### Заключение

Проведенные исследования влияния количества экспонирований контрольных металлических пластин на погрешность определения КВ ОЖ показали, что скорость коррозии, определенная весовым методом (ГОСТ 28084) в одной и той же ОЖ при одинаковых режимах для одних и тех же образцов металла, существенно растет. Этот рост обусловлен такими явлениями, как накопление в течение каждого экспонирования дислокаций кристаллической решетки, рост флуктуаций микротвердости на поверхности металла, изменение электрического слоя и, как следствие, поверхностного натяжения.

Для получения сходимых результатов КВ ОЖ не следует использовать тест-пластины при достижении и/или превышении предельно допустимой скорости коррозии: для припоя — 0,2, других металлов — 0,1 г/(м<sup>2</sup> · сут). Допустимое количество экспонирований составляет: для припоя — не более 2; алюминия и чугуна — 3, латуни — 4, меди и стали — 5.

Ограничение количества использований тест-пластин при исследовании КВ антифризов позволяет исключить ошибку в определении скорости коррозии и повысить достоверность результатов коррозионных испытаний в процессе производства, мониторинга при эксплуатации и подбора эффективных антифризов и аддитивов к ним.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Melinder A.** Handbook on indirect refrigeration and heat pump systems. — Stockholm, 2009. — 158 p.
2. **Галкин М. Л.** Хладоносители для ледовых арен и других общественных объектов / Холодильная техника. 2008. № 5. С. 30 – 31.
3. **Галкин М. Л.** Повышение энергоэффективности и промышленной безопасности систем холодоснабжения с промежуточным хладоносителем: автореферат дис. ... док. техн. наук. — М., 2013. — 32 с.
4. **Генель Л. С., Галкин М. Л.** Факторы, влияющие на эксплуатационную надежность систем охлаждения с промежуточным хладоносителем / Холодильный бизнес. 2007. № 5. С. 14 – 17.
5. **Falke L., Schwaneke A., Lee A.** Tests indicate corrosion resistance of different soldering systems in water and commercial solutions / Welding research supplement. 1973. N 10. P. 455 – 465.
6. **Flick E.** Corrosion Inhibitors: An Industrial Guide. — Park Ridge, NJ, USA, 1993. — 332 p.
7. **Галкин М. Л.** Метод оценки коррозионной активности теплоносителей в процессе длительной эксплуатации холодильных установок / Холодильная техника. 2010. № 2. С. 56 – 59.
8. **Melinder A.** Properties of Secondary Working Fluids (Secondary refrigerants or Coolants, Heat Transfer Fluids) for Indirect System. — International Institute of Refrigeration, France, 2010. — 150 p.
9. **Рукавишников А. М., Дубровин Ю. Н., Галкин М. Л.** Импортозамещение по хладагентам и хладоносителям в России / Холодильный бизнес. 2015. № 2. С. 41 – 47.
10. A guide to glycols. — The Dow Chemical Company, 2003. — 150 p.
11. **Шефтель В. О.** Полимерные материалы (токсические свойства): справочник. — Л.: Химия, 1982. — 232 с.
12. **Чернышев А. К. и др.** Показатели опасности веществ и материалов. — М.: Фонд имени И. Д. Сытина, 1999.
13. **Melinder A.** Thermophysical properties of aqueous solutions used as secondary working fluids. — Stockholm, 2007. — 239 p.
14. **Осинцев О. Е., Федоров В. Н.** Медь и медные сплавы: справочник. — М.: Машиностроение, 2004. — 336 с.

## REFERENCES

1. **Melinder A.** Handbook on indirect refrigeration and heat pump systems. — Stockholm, 2009. — 158 p.
2. **Galkin M. L.** Refrigerants for ice arenas and other public facilities / Kholodil. Tekhn. 2008. N 5. P. 30 – 31 [in Russian].
3. **Galkin M. L.** Improving energy efficiency and industrial safety of cold supply systems with intermediate coolant: author's abstract of doctoral thesis. — Moscow, 2013. — 32 p. [in Russian].
4. **Genel L. S., Galkin M. L.** Factors affecting the operational reliability of cooling systems with intermediate coolant / Kholodil. Biznes. 2007. N 5. P. 14 – 17 [in Russian].
5. **Falke L., Schwaneke A., Lee A.** Tests indicate corrosion resistance of different soldering systems in water and commercial solutions / Welding research supplement. 1973. N 10. P. 455 – 465.
6. **Flick E.** Corrosion Inhibitors: An Industrial Guide. — Park Ridge, NJ, USA, 1993. — 332 p.
7. **Galkin M. L.** Method for assessing the corrosiveness of coolants during long-term operation of refrigeration units / Kholodil. Tekhn. 2010. N 2. P. 56 – 59 [in Russian].
8. **Melinder A.** Properties of Secondary Working Fluids (Secondary refrigerants or Coolants, Heat Transfer Fluids) for Indirect System. — International Institute of Refrigeration, France, 2010. — 150 p.
9. **Rukavishnikov A. M., Dubrovin Yu. N., Galkin M. L.** In communication Import substitution on coolants and coolants in Russia / Kholodil. Biznes. 2015. N 2. P. 41 – 47 [in Russian].
10. A guide to glycols. — The Dow Chemical Company, 2003. — 150 p.
11. **Sheftel V. O.** Polymeric materials (toxic properties). — Leningrad: Khimiya, 1982. — 232 p. [in Russian].
12. **Chernyshev A. K. et al.** Hazard indicators of substances and materials. — Moscow: Fomd imeni I. D. Sytina, 1999 [in Russian].
13. **Melinder A.** Thermophysical properties of aqueous solutions used as secondary working fluids. — Stockholm, 2007. — 239 p.
14. **Osintsev O. E., Fedorov V. N.** Copper and copper alloys. — Moscow: Mashinostroenie, 2004. — 336 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-10-35-42>

## УСТАНОВКИ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОГО КОНТРОЛЯ (ОБЗОР)

© **Николай Николаевич Потрахов<sup>1</sup>, Виктор Борисович Бессонов<sup>1</sup>, Анатолий Владимирович Ободовский<sup>1\*</sup>, Артем Юрьевич Грязнов<sup>1</sup>, Владимир Валерьевич Клонов<sup>1</sup>, Анатолий Иванович Мазуров<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина); Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова 5; \*e-mail: obodovsky@yandex.ru

<sup>2</sup> НИПК «Электрон»; Россия, 198188, Санкт-Петербург, Волхонское ш., квартал 2, д. 4Б.

*Статья поступила 7 февраля 2019 г. Поступила после доработки 18 июля 2019 г.  
Принята к публикации 24 июля 2019 г.*

Представлен обзор конструктивных элементов (отдельных компонентов, печатных плат и др.) рентгеновских систем для контроля изделий электронной техники. Приведены основные принципы построения подобных систем и типовой состав оборудования для обеспечения минимально необходимой функциональности. Среди основных технических характеристик выделена разрешающая способность, зависящая от размеров пикселя, толщины слоя сцинтиллятора детектора рентгеновского излучения и размеров эффективного фокусного пятна рентгеновской трубки. Проведен сравнительный анализ преимуществ и недостатков разборных (открытого типа) и отпаянных (закрытого типа) рентгеновских трубок — одного из основных узлов подобных систем. Представлены структурная схема разборной рентгеновской трубки, характеристики отечественных и зарубежных разработок. Отмечены основные недостатки систем на основе разборных трубок: большие габариты и масса, относительная сложность конструкции, наличие вакуум-плотных разборных соединений, необходимость откачной системы с высоким вакуумом и высоковольтной тренировки узлов трубки после их замены. Приведены конструкции отпаянной микрофокусной рентгеновской трубки БС и источника излучения на ее основе (параметры отдельных конструктивных элементов: диаметр и длина металлокерамического баллона — 75 и 315, диаметр и длина медной анодной трубы — 10 и 100 мм). Вольфрамовая мишень нанесена на бериллиевую подложку (выходное окно рентгеновской трубки) толщиной 0,2 мм, минимальное фокусное расстояние при рентгеновской съемке — 0,5 мм. При сравнении характеристик разборной рентгеновской трубки с постоянной откачкой и рентгеновской трубки, отпаянной от вакуумного поста, сделан вывод об успешности использования последней в современных системах рентгеновского контроля.

**Ключевые слова:** рентгеновские системы; рентгеновская трубка с постоянной откачкой; отпаянная рентгеновская трубка; неразрушающий контроль, инспекция.

## DESIGN OF X-RAY UNITS FOR INSPECTION APPLICATIONS (REVIEW)

© **Nikolay N. Potrakhov<sup>1</sup>, Victor B. Bessonov<sup>1</sup>, Anatoliy V. Obodovskiy<sup>1\*</sup>, Artem Yu. Gryaznov<sup>1</sup>, Vladimir V. Klonov<sup>1</sup>, Anatoliy I. Mazurov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> St. Petersburg Electrotechnical University ETU “LETI”; ul. Professora Popova 5, St. Petersburg, 197376, Russia; \*e-mail: obodovsky@yandex.ru

<sup>2</sup> NIPK “Elektron”; Volhonskoe shosse, kvartal 2, d. 4B, St. Petersburg, 198188, Russia.

*Received February 7, 2019. Revised July 18, 2019. Accepted July 24, 2019.*

A review of the structural elements (individual components, printed circuit boards, etc.) of X-ray systems intended for inspection of electronic products is presented. The basic principles of constructing such systems and typical composition of the equipment capable of providing the minimum necessary functionality are considered. Among the main technical characteristics an emphasis is made on the resolution power, which depends on the pixel size and thickness of the scintillator layer of the X-ray detector, as well as on the size of the effective focal spot of the X-ray tube. Comparative analysis of the advantages and shortcomings of clastic (open type) and sealed (closed type) X-ray tubes — one of the main nodes of such systems — is carried out. A structural diagram of a clastic X-ray tube is presented along with the characteristics of domestic and foreign developments. The main disadvantages of the systems based on clastic tubes are considered. Large dimensions, large weight, relative complexity of the construction, presence of the vacuum-tight collapsible connections, the necessity of using a pumping system providing high vacuum, the necessity of high-voltage training of the tube assemblies after their replacement, and high cost are noted separately. The design of sealed off BS microfocus X-ray tube and radiation sources on their base which

can be used in the development of domestic X-ray systems are briefly described. The diameter and length of the metal-glass cylinder tube are 75 and 315 mm, and the diameter and length of the copper anode tube 10 and 100 mm, respectively. A tungsten target is deposited on a beryllium substrate (X-ray tube exit window) with a thickness of 0.2 mm. The minimum focal length during x-ray photography is 0.5 mm. A comparative analysis of the characteristics of a clastic (collapsible) X-ray tube with continuous pumping and an X-ray tube sealed from an exhaust cart revealed the possibility of successful use of sealed tubes in modern X-ray systems used for inspection applications.

**Keywords:** X-ray systems; open X-ray tube; closed X-ray tube; non-destructive testing; inspection.

## Введение

В отличие от проблемы выбора технологических установок для рентгеновского контроля вопросы их конструирования практически не обсуждаются в технической литературе.

В настоящее время в состав таких устройств в общем случае входят источник излучения (на основе разборной рентгеновской трубки с постоянной откачкой) и цифровой приемник изображения (на основе плоскочастотного детектора рентгеновского излучения), которые располагаются в специальной камере, обеспечивающей полную защиту от неиспользуемого рентгеновского излучения в ходе рентгенографических исследований. Современные установки с возможностью томографии позволяют получать трехмерные рентгеновские изображения объектов контроля (ОК) с разрешением в единицы микрон.

Совершенствование электронной компонентной базы в части повышения степени интеграции и уменьшения размеров микросхем, а также пассивных RLC-компонентов привело к созданию новых технологий их монтажа (например, микро-BGA на печатных платах) [1–3]. Для обеспечения контроля технологических операций при изготовлении электронных компонентов и качества монтажа печатных плат непосредственно в условиях производства были разработаны специализированные рентгеновские установки [4, 5].

При контроле печатных плат рентгеновское изображение обычно получают двумя способами: контактным и проекционным [6]. Для соблюдения соответствующих рентгенооптических (геометрических) условий рентгеновской съемки камера снабжается автоматизированными механизмами, позволяющими перемещать рентгеновскую трубку, детектор рентгеновского излучения и контролируемый объект относительно друг друга по заданной траектории и в необходимых пределах. Важную роль при обеспечении заявляемых функциональных возможностей установки выполняет специализированное программное обеспечение для компьютерной обработки получаемых изображений [7–9].

Цель работы — обзор методик и технических средств получения рентгеновских изображений ОК.

## Разрешающая способность

Одна из основных характеристик рентгеновской установки — пространственная разрешающая способность, которая при прочих равных условиях зависит от размеров пикселя приемника рентгеновского излучения и фокусного пятна рентгеновской трубки. Размер пикселя определяется исключительно технологией производства приемника и не зависит от физико-технических условий проведения рентгенографии (напряжения и тока рентгеновской трубки, фокусного расстояния, поля облучения и др.), размер фокусного пятна — диаметром пучка электронов на ее мишени и в общем случае — напряжением на ней. Величина напряжения на рентгеновской трубке, в свою очередь, устанавливается исходя из плотности и толщины объекта рентгенографического контроля.

Как известно, длина пробега электрона в материале мишени рентгеновской трубки связана с его энергией  $E$  [10], которая определяется формулой

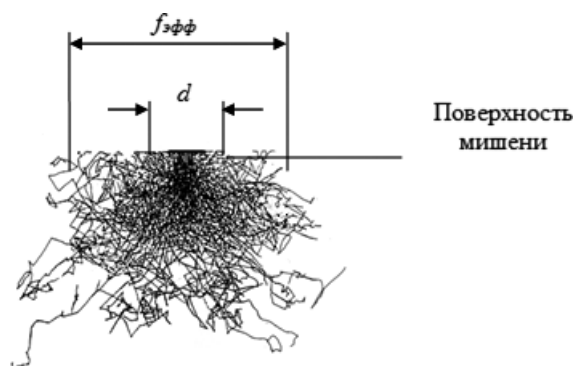
$$E = eU, \quad (1)$$

где  $e$  — заряд электрона;  $U$  — напряжение на рентгеновской трубке.

Траектории электронов при торможении в мишени моделируют с помощью метода Монте-Карло (один из наиболее распространенных программных пакетов — Casino Monte Carlo [11]). На рис. 1 представлены результаты расчета траекторий ускоренных электронов при торможении в вольфрамовой мишени.

Принято считать, что рентгеновское излучение генерируется в некотором активном слое мишени [12], толщина которого определяется длиной пробега (диапазоном рассеивания)  $l$  ускоренных электронов в материале мишени. На рис. 2 приведена зависимость диапазона рассеивания  $l$  ускоренных электронов в вольфрамовой мишени от напряжения на рентгеновской трубке и, соответственно, эффективного диаметра фокусного пятна  $f_{\text{эфф}}$  [13].

Видно, что даже при диаметре пучка электронов, стремящемся к нулю, фокусное пятно будет



**Рис. 1.** Траектории ускоренных электронов при торможении в вольфрамовой мишени:  $f_{эфф}$  — эффективный диаметр фокусного пятна;  $d$  — диаметр пучка электронов

**Fig. 1.** Trajectories of accelerated electrons upon their retardation in a tungsten target:  $f_{эфф}$  — effective diameter of the focal spot;  $d$  — diameter of the electron beam

иметь конечные размеры и тем больше, чем больше напряжение на рентгеновской трубке.

В установках для рентгеновского контроля, как правило, используют рентгеновские трубки с прострельной мишенью [10]. В этом случае в целях «использования» всех ускоренных электронов для получения максимальной интенсивности генерируемого рентгеновского излучения толщину мишени  $t$  выбирают с учетом длины пробега электронов при максимальном рабочем напряжении  $U_{max}$ :

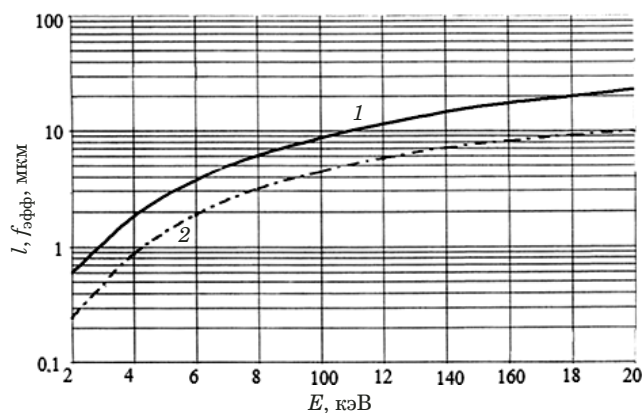
$$t \geq l(U_{max}). \quad (2)$$

Соответственно, уменьшение толщины прострельной мишени (для уменьшения размеров фокусного пятна) приводит к существенному падению интенсивности генерируемого рентгеновского излучения.

### Мощность на аноде рентгеновской трубки

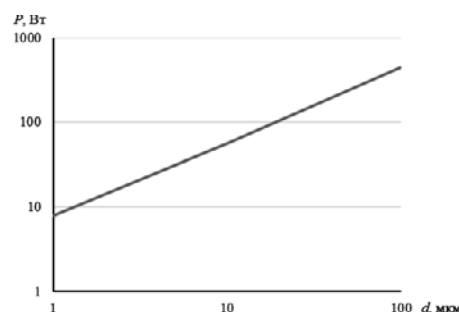
Другой фактор, определяющий размеры фокусного пятна, — ограничение мощности, подводимой электронным пучком к мишени анода рентгеновской трубки. Отметим, что только незначительная часть подводимой мощности расходуется на генерирование рентгеновского излучения. На практике можно считать, что вся она идет на нагрев анодного узла [14]. Превышение допустимого значения подводимой мощности на единицу площади поверхности мишени, бомбардируемой электронным пучком, приводит к резкому сокращению срока ее службы.

Зависимость величины мощности  $P$  от диаметра поперечного сечения пучка электронов  $d$  для конструкций анодных узлов микрофокусных рентгеновских трубок приведена на рис. 3 [15].



**Рис. 2.** Зависимость диапазона рассеивания  $l$  (1) ускоренных электронов в вольфрамовой мишени и эффективного диаметра фокусного пятна  $f_{эфф}$  (2) от энергии электронов в рентгеновской трубке

**Fig. 2.** Dependence of the range of electron scattering  $l$  in a tungsten target (1) and the effective diameter of the focal spot  $f_{эфф}$  (2) on the electron energy in the X-ray tube



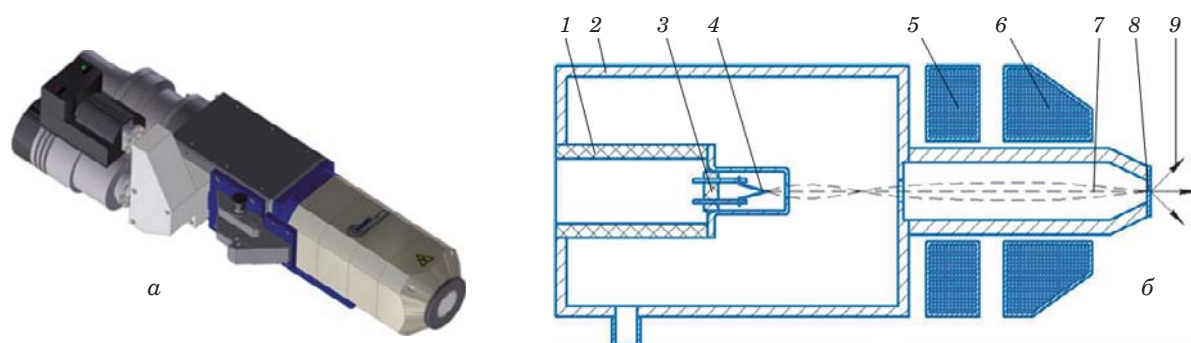
**Рис. 3.** Зависимость величины мощности  $P$ , подводимой к прострельной вольфрамовой мишени, от диаметра пучка электронов  $d$

**Fig. 3.** Dependence of the power  $P$  supplied to the tungsten through-target on the electron beam diameter  $d$

Приближенная универсальная оценка удельной тепловой нагрузки на мишень основывается на том, что анодный узел, содержащий тонкопленочную вольфрамовую мишень прострельного типа, нанесенную на бериллиевую подложку, в условиях естественного конвективного теплообмена с окружающей средой выдерживает удельную тепловую нагрузку  $p$  величиной 1 Вт/мкм<sup>2</sup>.

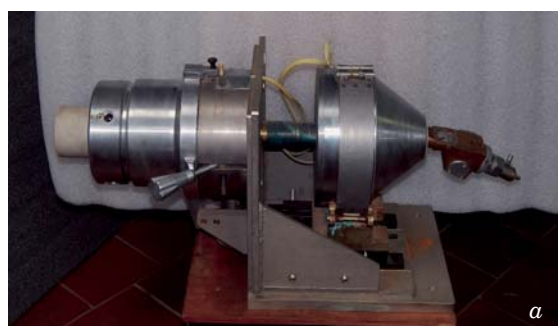
В зависимости от диаметра фокусного пятна удельная тепловая нагрузка на мишень меняется. Так, при увеличении диаметра с 0,4 до 20 мкм  $p$  уменьшается с 6,4 до 0,1 Вт/мкм<sup>2</sup>. Ориентировочный срок службы мишени при этом составляет несколько сот часов. Критерий выхода мишени из строя — эрозия (подплавление, отслаивание, растрескивание, распыление и др.) поверхности в точке приложения тепловой нагрузки [16].

Таким образом, такой параметр, как размер фокусного пятна, без дополнительных указаний



**Рис. 4.** Разборная микрофокусная рентгеновская трубка с вынесенным анодом прострельного типа (а) и ее конструкция (б): 1 — высоковольтный изолятор; 2 — корпус трубки; 3 — катодно-сеточный узел; 4 — V-образный катод; 5 — отклоняющая электромагнитная система; 6 — фокусирующая электромагнитная система; 7 — пучок ускоренных электронов; 8 — узел мишени; 9 — поток рентгеновского излучения

**Fig. 4.** Microfocus clastic through-target X-ray tube with a remote anode (a) and design (b): 1 — high-voltage insulator; 2 — tube body; 3 — cathode-grid node; 4 — V-shaped cathode; 5 — deflecting electromagnetic system; 6 — focusing electromagnetic system; 7 — beam of accelerated electrons; 8 — target node; 9 — X-ray flux



**Рис. 5.** Разборная рентгеновская трубка с постоянной откачкой с электромагнитной фокусирующей системой (а), катодный узел (б) и катод (в)

**Fig. 5.** Clastic X-ray tube under continuous pumping with an electromagnetic focusing system (a), cathode assembly (b) and cathode (c)

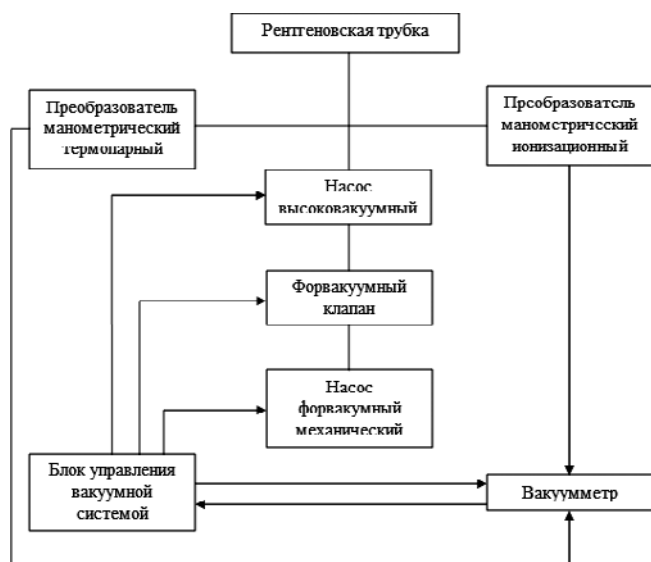
на режим работы рентгеновской трубки, при котором проводились измерения, может быть использован для оценки функциональных возможностей установки весьма условно. Важнее оценить чувствительность устройства, для чего необ-

ходимо знать минимальные размеры отдельной детали, обнаруживаемой на изображении специального тест-объекта при определенном соотношении сигнал — шум (ГОСТ ISO 17636-2:2013). Для решения этой задачи используют различные эталоны (проволочные, канавочные и др.), изготовленные с соответствующим выбором размеров деталей (ГОСТ 75. 12 – 82).

### Конструкция рентгеновской трубки

Ведущие производители выпускают установки в большинстве своем исключительно на основе микрофокусных рентгеновских трубок с постоянной откачкой («открытая» трубка). Типовая конструкция такой трубки представлена на рис. 4. Ее достоинство — возможность неоднократной замены катода и мишени анода [4]. Это позволяет эксплуатировать трубку на предельных нагрузках — эмиссионной на катод и тепловой на мишень, однако обуславливает ряд недостатков по сравнению с отпаянными от вакуумирующей (откачной) системы трубками («закрытая» трубка): 1) большие габариты, масса и сложность конструкции, связанные с использованием металлокерамического узла изолятора, рассчитанного на полное рабочее напряжение трубки; 2) вакуумно-плотные механические разборные соединения металлического баллона; 3) специализированная откачная система; 4) необходимость высоковольтной тренировки трубки после замены отдельных узлов, что накладывает дополнительные требования на генераторное устройство источника питания трубки, и последующей юстировки ее электронно-оптической системы (ЭОС).

Величина давления в баллоне электровакуумного прибора определяется типом используемого эмиттера электронов. Для рентгеновских



**Рис. 6.** Структурная схема откачной системы разборной рентгеновской трубки

**Fig. 6.** Block diagram of the vacuum-pumping system of a clastic X-ray tube

трубок с прямонакальным вольфрамовым катодом величина давления в откачной системе перед отпайкой трубки в общем случае составляет  $(1 - 2) \cdot 10^{-7}$  мм рт.ст.

Разборная рентгеновская трубка с постоянной откачкой показана на рис. 5, структурная схема откачной системы — на рис. 6.

Аналогично реализуется традиционный для вакуумной техники двухступенчатый (последовательно двумя отдельными насосами) способ откачки. В современных установках в качестве второй ступени в откачных системах используют турбомолекулярный насос, способный откачать объем трубки до рабочего вакуума при помощи «литрового» форвакуумного насоса за время от нескольких до десятков минут.

Однако более простыми по конструкции и удобными в эксплуатации оказались отпаянные трехэлектродные металlostеклянные трубки серии БС с вынесенной на длинном полове аноде из вакуумного баллона тонкопленочной прострельной мишенью [16].

В последнее время серийно выпускается рентгеновская трубка БС-16 (III) (рис. 7). По своим основным параметрам и характеристикам она приближена к разборным трубкам с постоянной откачкой (максимальное напряжение — 150 кВ, максимальный ток — 100 мкА, диаметр фокусного пятна, измеренный методом сеток (ГОСТ 22091.9-86), при напряжении 150 кВ — 5 мкм) [17].

Диаметр и длина металlostеклянного баллона и медного анода БС-16 (III) составляют 75 и 315, 10 и 100 мм соответственно. Вольфрамовая



**Рис. 7.** Рентгеновская трубка БС-16 (III)

**Fig. 7.** A BS-16 (III) X-ray tube

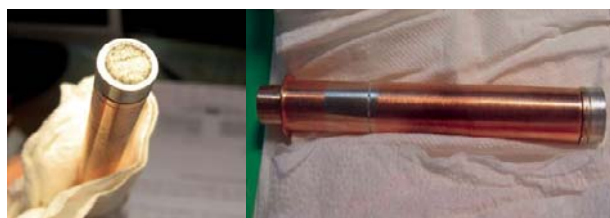
мишень нанесена на бериллиевую подложку (выходное окно рентгеновской трубки) толщиной 0,2 мм. Минимальное фокусное расстояние при проведении рентгеновской съемки — 0,5 мм. В качестве материала выходного окна можно использовать искусственный алмаз, для чего сконструирован анодный узел на основе пластины из искусственного алмаза площадью  $10 \times 10$  и толщиной 0,2 мм (рис. 8).

Для обеспечения заданных диаметра и положения электронного пучка на мишени трубки БС-16 (III) предусмотрены внутренняя электростатическая (на основе трехэлектродной ЭОС) и внешняя магнитная (на основе постоянного кольцевого магнита) фокусирующие системы. Гарантированный срок службы трубки в номинальном режиме работы составляет 300 ч (практически он может быть существенно больше). Основная причина выхода изделия из строя — обрыв (перегорание) катода вследствие утоньшения и охрупчивания нити накала из-за испарения вольфрама с ее поверхности.

### Моноблок рентгеновского излучения

На основе трубки БС-16 (III) разработан источник рентгеновского излучения (ИРИ) моноблочного типа РАП150М-0,15Н.3 (рис. 9) [18], в котором реализована схема высоковольтного питания рентгеновской трубки с заземленным анодом. Ускоряющее напряжение отрицательной полярности подается на катодно-сеточный узел от генераторного устройства ИРИ. В состав генераторного устройства, помимо высоковольтного источника ускоряющего напряжения, входят источники питания, накала катода и управляющего (сеточного) напряжения. В ИРИ применены современные схмотехнические решения: непосредственное выпрямление сетевого напряжения, частотное преобразование выпрямленного напряжения, частотно-импульсный режим работы преобразователя (модуляция выпрямленного напряжения) и многокаскадное умножение модулированного напряжения.

В конструкции моноблока используется комбинированная масляно-твердотельная изоляция. Все элементы электрической схемы высоковольт-



**Рис. 8.** Анодный узел с выходным окном из искусственного алмаза

**Fig. 8.** Anode node with an artificial diamond exit window

ного источника напряжения залиты эпоксидным компаундом, зазор между стенками баллона трубки и высоковольтного гнезда моноблока заполнен трансформаторным маслом [18].

Управление режимами работы рентгеновской трубки (напряжением, токами накала и анода, временем экспозиции, положением фокусного пятна на мишени) осуществляют с помощью микропроцессорного устройства.

Мощность, потребляемая РАП150М-0,15Н.3, в номинальном режиме работы не превышает 200 Вт. Габариты моноблока — 110 × 220 × 360 мм, масса — 8 кг.

Усредненные значения отдельных параметров, важных для сравнения конструкций ИРИ на основе разборной с постоянной откачкой и отпаянной рентгеновских трубок, приведены в таблице.

Видно, что основные параметры обеих конструкций ИРИ (напряжение, мощность на мишени анода рентгеновской трубки, диаметр фокусного пятна) близки. Вместе с тем по габаритам, массе



**Рис. 9.** Моноблок РАП150М-0,15Н.3

**Fig. 9.** An X-ray machine RAP150M-0.15N.3

и суммарной потребляемой мощности ИРИ на основе отпаянной трубки существенно превосходят ИРИ на основе разборной трубки с постоянной откачкой.

Отметим, что замена отпаянной трубки в моноблоке ИРИ технологически проще и занимает принципиально меньше времени по сравнению с заменой узлов в разборной трубке, поскольку в этом случае отсутствует необходимость в последующих юстировках ЭОС, высоковольтной тренировки и других операциях.

### Заключение

Использование рентгеновских аппаратов на основе отпаянных трубок технически и экономически оправдано в системах микрофокусной рентгеновской томографии, микроскопии, проекционной рентгенографии и других областях неразрушающего контроля.

Микрофокусная рентгеновская трубка БС-16 (III) и рентгеновский аппарат на ее осно-

Параметры ИРИ на основе разборной и отпаянной рентгеновских трубок

X-ray source parameters for clastic (collapsible) and sealed X-ray tubes

| Параметр                                                     | Разборная трубка<br>с постоянной откачкой | Отпаянная трубка              |
|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------|
| Минимальный срок службы мишени, катода или трубки в целом, ч | 300 (возможна замена)                     | 300                           |
| Габариты трубки, мм                                          | 640 × 234 × 310                           | 315 × 75 × 75                 |
| Масса трубки, кг                                             | 30                                        | 0,5                           |
| Тип внешней фокусирующей системы                             | Электромагнитная                          | На основе постоянного магнита |
| Мощность, потребляемая фокусирующей системой, Вт             | До 500                                    | 0                             |
| Габариты фокусирующей системы, мм                            | 167 × 215 × 215                           | 40 × 50 × 50                  |
| Масса фокусирующей системы, кг                               | 5                                         | 0,1                           |
| Габариты откачной системы, мм                                | 300 × 300 × 320                           | 0                             |
| Масса откачной системы, кг                                   | 15                                        | 0                             |
| Мощность, потребляемая откачной системой, Вт                 | 400                                       | 0                             |
| Тип высоковольтного источника питания                        | Кабельный                                 | Моноблочный                   |
| Мощность, потребляемая высоковольтным источником питания, Вт | 320                                       | 200                           |
| Габариты высоковольтного источника питания, мм               | 559 × 483 × 178                           | 110 × 220 × 285               |
| Масса высоковольтного источника питания, кг                  | 7,5                                       | 7,5                           |

ве сопоставимы с приборами, использующими разборные трубки с постоянной откачкой практически по всем основным техническим параметрам, а в отдельных случаях превосходят их. Нарботанная практика эксплуатации РАП150М-0,15Н.3, в том числе в составе микрофокусного рентгеновского компьютерного томографа МРКТ-01 [19], показывает, что он по своим техническим данным также не уступает самым современным конструкциям ИРИ на основе разборных рентгеновских трубок с постоянной откачкой [20].

## Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта по теме «Создание портативной установки для микрофокусной рентгенографии в целях оперативного контроля микроструктуры, физико-химических свойств и определения остаточного ресурса авиационных деталей и узлов из полимерных композиционных материалов» (проект № 15-19-00259).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Пирогова Е. В.** Проектирование и технология печатных плат: учеб. для вузов. — М.: Форум, 2005. — 560 с.
2. **Баканов Г. Ф., Соколов С. С., Суходольский В. Ю.** Основы конструирования технологии радиоэлектронных средств. — М.: Akademia, 2007. — 363 с.
3. **Коледов Л. А.** Технология и конструкции микросхем, микропроцессоров и микросборок: учеб. для вузов. — СПб.: Лань, 2008. — 400 с.
4. **Шмаков М.** Выбор системы рентгеновского контроля. Взгляд технолога / Технологии в электронной промышленности. 2006. № 4. С. 33 – 40.
5. **Гаранин А.** Критерии выбора установки рентгеновского контроля: необходимо и достаточно / Электроника. Наука. Технология. Бизнес. 2012. № 6. С. 170 – 177.
6. **Артемьев Б. В., Буклей А. А.** Радиационный контроль: учеб. пособие / Под. общ. ред. В. В. Клюева. — М.: Спектр, 2013. — 192 с.
7. **Грязнов А. Ю., Жамова К. К., Бессонов В. Б., Лившиц А. О., Кунашик Е. С.** Методика получения псевдоцветных рентгеновских изображений в двухэнергетичной рентгенографии / Биотехносфера. 2014. № 3(33). С. 17 – 20.
8. **Staroverov N. E., Kholopova E. D., Gryaznov A. Yu., Zhamova K. K.** Development of digital processing method of microfocus X-ray images / Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 808. N 1. P. 34 – 38.
9. Свидетельство о государственной регистрации программы на ЭВМ № 2018612318. Программа управления динамическим детектором рентгеновского излучения / Ободовский А. В., Бессонов В. Б., Ларионов И. А., Клонов В. В. Заявка № 2017663475 от 25.12.2017. Регистрация 15.02.2018.
10. **Иванов С. А., Щукин Г. А.** Рентгеновские трубки технического назначения. — Л.: Энергоатомиздат, 1989. — 200 с.
11. **Heinrich K., Newbury D., Yakowitz H.** (eds.). Use of Monte Carlo calculations in electron probe microanalysis and scanning electron microscopy: proceedings of a workshop held at the National Bureau of Standards. — Gaithersburg, Maryland, 1975. — 164 p.
12. **Иванов С. А., Чигак Ф. Ф.** Рентгеновские трубки с мишенями «прострельного» типа и характеристики их излучения / Приборы для исследования физических свойств материала. — Киев: Наукова думка, 1974. С. 61 – 65.
13. **Drouin D., Couture A., Joly D.** CASINO V2.42 — A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users / Scanning. 2007. Vol. 29. P. 92 – 101.
14. **Быстров Ю. А., Иванов С. А.** Рентгеновская техника и ускорительные приборы: учеб. для вузов. — М.: Высшая школа, 1983. — 288 с.
15. **Подымский А. А.** Мощные рентгеновские трубки для проекционной рентгенографии: дис. ... канд. тех. наук. — М., 2016. — 140 с.
16. **Иванов С. А., Иоффе Ю. К., Кириенко С. В. и др.** Малогабаритные источники рентгеновского излучения / Обзоры по электронной технике. Сер. 4. 1987. Вып. 4.
17. **Подымский А. А., Потрахов Н. Н.** Микрофокусные рентгеновские трубки нового поколения / Контроль. Диагностика. 2017. № 4. С. 4 – 8.
18. Пат. 2278440 РФ, МПК H01J35/02, H05G1/02, A61B6/03. Моноблок источника рентгеновского излучения. / Потрахов Н. Н., Мухин В. М.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина) (RU). — № 200511181309/09; заявл. 20.04.05; опубл. 20.06.05. Бюл. № 17.
19. **Бессонов В. Б., Ободовский А. В., Клонов В. В., Кострин Д. К.** Микрофокусная компьютерная томография — новый метод исследования микроминиатюрных объектов / Евразийский союз ученых. 2014. № 5-3(5). С. 12 – 15.
20. Hamamatsu — X-ray source. <http://www.hamamatsu.com> (дата обращения 20.12.2018).

## REFERENCES

1. **Pirogova E. V.** PCB Design and Technology. — Moscow: Forum, 2005. — 560 p. [in Russian].
2. **Bakanov G. F., Sokolov S. S., Sukhodolskiy V. Yu.** Basics of designing radio electronic technology. — Moscow: Akademia, 2007. — 363 p. [in Russian].
3. **Koledov L. A.** Technology and design of microcircuits, microprocessors and microassemblies. — St. Petersburg: Lan', 2008. — 400 p. [in Russian].
4. **Shmakov M.** The choice of x-ray control system. Technologist's view / Tekhnol. Elektron. Promyshl. 2006. N 4. P. 33 – 40 [in Russian].
5. **Garanin A.** Criteria for choosing an X-ray unit: necessary and sufficient / Elektron. Nauka. Tekhnol. Biznes. 2012. N 6. P. 170 – 177 [in Russian].
6. **Artemyev B. V., Bukley A. A.** Radiation monitoring: study guide. — Moscow: Spektr, 2013. — 192 p. [in Russian].
7. **Gryaznov A. Yu., Zhamova K. K., Bessonov V. B., Livshits A. O., Kunashik E. S.** Methods of obtaining pseudo-color X-ray images in dual-energy X-ray / Biotechnosfera. 2014. N 3(33). P. 17 – 20 [in Russian].
8. **Staroverov N. E., Kholopova E. D., Gryaznov A. Yu., Zhamova K. K.** Development of digital processing method of microfocus X-ray images / Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 808. N 1. P. 34 – 38.
9. Computer program state registration certificate N 2018612318. The program control dynamic X-ray detector / Obodovskiy A. V., Bessonov V. B., Larionov I. A., Klonov V. V. 25.12.17 [in Russian].
10. **Ivanov S. A., Shchukin G. A.** X-ray tubes for technical purposes. — Leningrad: Energoatomizdat, 1989. — 200 p. [in Russian].
11. **Heinrich K., Newbury D., Yakowitz H.** (eds.). Use of Monte Carlo calculations in electron probe microanalysis and scanning electron microscopy: proceedings of a workshop held at the National Bureau of Standards. — Gaithersburg, Maryland, 1975. — 164 p.
12. **Ivanov S. A., Chigak F. F.** X-ray tubes with targets of a "shooting through" type and characteristics of their radiation / Instruments for studying the physical properties of a material. — Kiev: Naukova dumka, 1974. P. 61 – 65 [in Russian].

13. **Drouin D., Couture A., Joly D.** CASINO V2.42 — A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users / Scanning. 2007. Vol. 29. P. 92 – 101.
14. **Bystrov Yu. A., Ivanov S. A.** X-ray technology and accelerator devices. — Moscow: Vysshaya shkola, 1983. — 288 p. [in Russian].
15. **Podymsky A. A.** Powerful X-ray tubes for X-ray projection: Candidate's Thesis. — Moscow, 2016. — 140 p. [in Russian].
16. **Ivanov S. A., Ioffe Yu. K., Kirienko S. V.** Compact X-ray Sources / Obzory Elektron. Tekhn. Ser. 4. 1987. Issue 4 [in Russian].
17. **Podymskiy A. A., Potrakhov N. N.** New generation microfocus X-ray tubes / Kontrol. Diagnostika. 2017. N 4. P. 4 – 8 [in Russian].
18. Pat. 2278440 RF, MPK H01J35/02, H05G1/02, A61B6/03. X-ray source monoblock / Potrakhov N. N., Mukhin V. M.; applicant and owner St. Petersburg State Electro-Tech. Univ. "LETI" (RU). — N 200511181309/09; appl. 20.04.05; publ. 20.06.05. Byull. N 17 [in Russian].
19. **Bessonov V. B., Obodovskiy A. V., Klonov V. V., Kostin D. K.** Microfocal computed tomography — a new method for the study of microminiature objects / Evraz. Soyuz Uch. 2014. N 5 – 3 (5). P. 12 – 15 [in Russian].
20. Hamamatsu — X-ray source. <http://www.hamamatsu.com> (accessed 20. 12. 2018).

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-10-43-46>

## Обмен опытом

## Exchange of Experience

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАЛИЙ-НАТРИЕВЫХ И КАЛЬЦИЙ-НАТРИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ РЕНТГЕНОВСКИМИ МЕТОДАМИ

© Пётр Михайлович Косьянов

Филиал Тюменского индустриального университета; Россия, 628600, Тюменская обл., г. Нижневартовск, ул. Ленина 2/П, стр. 9; e-mail: kospiter2012@yandex.ru

*Статья поступила 25 декабря 2018 г. Поступила после доработки 20 июня 2019 г.  
Принята к публикации 25 июня 2019 г.*

Комплексное исследование литолого-петрофизических свойств горных пород включает следующие направления: петрографическое, петрофизическое и ядерно-физическое. Выбор петрофизических методов зависит от их возможностей по определению тех или иных минералов и неминеральных компонент. Схему исследований разрабатывают с учетом описания шлифов керна, качественного определения состава породы, а также приближенного подсчета площадей, занимаемых минералами в шлифе. При анализе сложных коллекторов, кроме стандартных оценок пористости, проницаемости, влагоудерживающей способности и др., необходимы дополнительные специальные исследования. Так, для определения количественного содержания минералов используют методы рентгеноструктурного анализа, но возникает проблема идентификации минералов по снятым дифрактограммам. Известно, что горные породы Западной Сибири включают главным образом кварц, калий-натриевые и кальций-натриевые полевые шпаты. Полевые шпаты — важнейшее семейство породообразующих минералов, они составляют до 60 % объема земной коры (до 50 % ее массы). Большинство полевых шпатов входят в тройную систему  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Все кристаллические структуры полевых шпатов имеют в своей основе схожий Si – Al тетраэдрический каркас  $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , поэтому они практически не различимы на дифрактограммах. Представлен способ количественного рентгеновского и фазового анализа для оценки концентраций кальциевых и калиевых полевых шпатов. Предложен способ разделения пиков характеристического излучения элементов минералов. Приведены условия и оптимальные параметры рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов, с помощью которых определяли суммарное содержание минералов и концентрацию кальция (с применением рентгеновской трубки с титановым анодом и скандиевым фильтром).

**Ключевые слова:** рентгеновский элементный и фазовый анализы; кальциевые и калиевые полевые шпаты; титановый анод; первичное излучение; некогерентное и когерентное рассеяние; дифракционный максимум фазы; характеристическое излучение; содержания минералов.

## STUDY OF POTASSIUM-SODIUM AND CALCIUM-SODIUM FIELD SPARS USING X-RAY METHODS

© Petr M. Kosianov

Branch of Tumen Industrial University; ul. Lenina 2/P, str. 9, Nizhnevartovsk, Tumen' obl., 628600, Russia; e-mail: kospiter2012@yandex.ru

*Received December 25, 2018. Revised June 20, 2019. Accepted June 25, 2019.*

A comprehensive study of the lithological and petrophysical properties of rocks includes the following methods of research: petrographic, petrophysical, and methods of nuclear physics. The choice of petrophysical methods depends on their ability to determine desired minerals and non-mineral components. The research scheme is developed taking into account the description of core sections, a qualitative determination of the composition of the rock, as well as an approximate calculation of the areas occupied by the minerals in the thin rock section. In the analysis of complex reservoirs, in addition to standard estimates of porosity, permeability, water-holding capacity, etc., additional special studies are needed, e.g., to determine the quantitative content of minerals, it is necessary to use the methods of x-ray structural

analysis, however here we face a known problem of identification of the minerals by the captured diffractograms. It is known that the rocks of Western Siberia include mainly quartz, potassium-sodium and calcium-sodium feldspars. Feldspars are the most important family of rock-forming minerals, they make up to 60% of the volume of the earth's crust (up to 50% of its mass). Most of the feldspars are included in the ternary system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . All crystal structures of the feldspars are based on a similar Si – Al tetrahedral skeleton frame  $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , and thus are almost indistinguishable in the diffraction patterns. A method of quantitative x-ray and phase analysis is developed for selective determination of the concentrations of calcium and potassium feldspars. A method for separating the peaks of the characteristic radiation of mineral elements is proposed. The conditions and optimal parameters of x-ray phase and x-ray fluorescence analysis are specified to determine the total mineral content and calcium concentration (using an X-ray tube with a titanium anode and a scandium filter).

**Keywords:** x-ray elemental and phase analyses; calcium and potassium feldspar; titanium anode; primary radiation; incoherent and coherent scattering; phase diffraction maximum; characteristic radiation; mineral content.

## Введение

Разработка и применение новых высокоэффективных рентгенофизических методов анализа актуальны при геолого-минералогических исследованиях по поиску месторождений нефти и других полезных ископаемых.

Комплексное исследование литолого-петрофизических свойств горных пород включает следующие направления: петрографическое, петрофизическое и ядерно-физическое. Схему исследований разрабатывают с учетом описания шлифов зерна, качественного определения состава породы, а также приближенного подсчета площадей, занимаемых минералами в шлифе [1].

Метод, интегрирующий рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализы и позволяющий проследить динамику фазовых превращений, используют при моделировании процесса минералообразования [2 – 4]. В сочетании с химическими методами он повышает достоверность кристаллохимических формул минералов в случае невозможности их выделения из состава породы.

Известно, что горные породы Западной Сибири включают главным образом кварц, кальций- и калий-натриевые полевые шпаты [1, 5].

Полевые шпаты — важнейшее семейство породообразующих минералов, они составляют до 60 % объема земной коры (до 50 % ее массы). Большинство полевых шпатов входят в тройную систему  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , причем содержание анортитового (An) в щелочных (K – Na) и ортоклазового (Or) в Ca – Na полевых шпатах компонентов, как правило, не превышает 5 – 10 % мол.

Кристаллические структуры полевых шпатов имеют в своей основе Si – Al тетраэдрический каркас  $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , поэтому по пикам на дифрактограммах минералы различить невозможно. Кристаллическая структура ортоклаза  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  приведена на рис. 1.

Использование только рентгеноструктурного анализа (РФЗА) для исследования полевых шпа-

тов недостаточно, необходим дополнительный элементный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Однако метод РФА не позволяет разделять характеристические пики элементов К и Са в данных минералах без помощи сложных энергодисперсионных анализаторов, оснащенных кристалл-анализаторами [2 – 4].

Цель работы — определение оптимальных условий для разделения и селективного количественного анализа калий- и кальций-натриевых полевых шпатов.

## Оборудование, материалы, методы

Использовали автоматический дифрактометр ДРОН-7, оснащенный Si(Li) детектором с термоэлектрическим Пельтье-охлаждением (энергетическое разрешение — не выше 300 эВ, диапазон — 2 – 30 кэВ, эффективность — не менее 98 %). Меняя энергию первичного излучения  $E_0$  рентгеновской трубки варьированием угла некогерентного рассеяния  $\Theta$ , добивались селективного возбуждения атомов Са (K-край поглощения (энергия связи электрона на K-оболочке атома) для Са — 4038, для К — 3607 эВ). Энергия  $E_0$  должна превышать K-край поглощения для Са (т.е.  $E_0 > 4038$  эВ). Данные по первичному и некогерентно рассеянному под углами  $\Theta$  излучениям приведены табл. 1 [6, 7].

Оптимальное напряжение для рентгеновской трубки с титановым анодом составляет  $U = 30$  кВ. Избавиться от фона тормозного излучения трубки можно при помощи фильтров [4]. Так, для трубки с титановым анодом использовали скандиевый фильтр в виде фольги толщиной 0,014 мм.

В табл. 2 приведены массовые коэффициенты поглощения для К и Са при различных энергиях первичного излучения [6].

Видно, что для  $E_0 = 4,5$  кэВ массовый коэффициент поглощения первичного излучения кальцием более чем на порядок превышает аналогичный показатель для калия. Соответственно, и интенсивность пика характеристического излу-

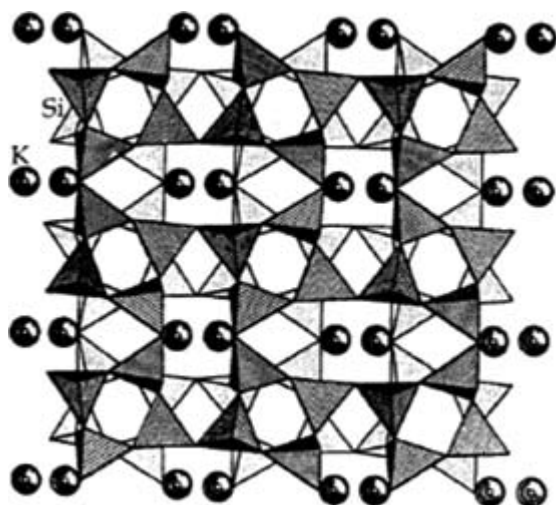


Рис. 1. Кристаллическая структура ортоклаза  $K[AlSi_3O_8]$

Fig. 1. Crystal structure of the orthoclase  $K[AlSi_3O_8]$

чения  $K$ -серии кальция более чем на порядок превысит интенсивность пика  $K$ -серии калия, что и позволяет определить содержание только кальций-натриевого полевого шпата.

### Обсуждение результатов

Дифрактограмму анализируемой пробы (шлифа полевого шпата (рис. 2)) снимали по стандартной схеме.

Определяли точное положение наиболее интенсивного дифракционного пика исследуемой

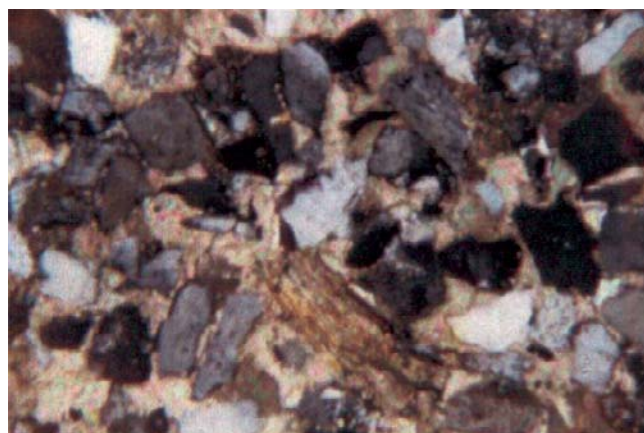


Рис. 2. Шлиф ядра ( $\times 100$ )

Fig. 2. The core thin section ( $\times 100$ )

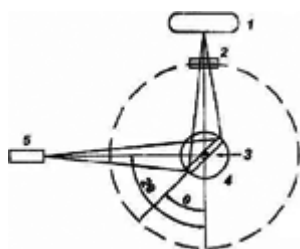
фазы ( $\Theta = 2\theta_{002} = 51,2^\circ$ , где  $\theta$  — угол скольжения [5, 8]). Детектор устанавливали на данный угол дифракционного максимума (рис. 3). Одновременно регистрировали интенсивности излучения измеряемой фазы, некогерентно рассеянного по Комптону первичного излучения и характеристического излучения определяемого элемента (элементов).

Концентрацию элемента в анализируемой пробе определяли по отношению интенсивностей его характеристического и некогерентно рассеянного (по Комптону) первичного излучений, концентрацию фазы элемента — по отношению интенсивностей когерентно (по Брэггу) и некоге-

Таблица 1. Результаты расчетов первичного и некогерентно рассеянных излучений рентгеновской трубки с титановым анодом

Table 1. The results of calculating primary and incoherently scattered radiation of the x-rays tube with a titanium anode

| Параметр                                                                                                      | Угол рассеяния $\theta$ , град. |                       |                       |                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                                                                               | 0                               | 45                    | 90                    | 135                   |
| Длина волны первичного излучения $\lambda_0$ , м                                                              | $2,75 \cdot 10^{-10}$           |                       |                       |                       |
| Энергия первичного излучения $E_0$ , Дж                                                                       | $7,22 \cdot 10^{-16}$           |                       |                       |                       |
| Энергия первичного излучения $E_0$ , эВ                                                                       | 4513,636                        |                       |                       |                       |
| Длина волны некогерентно рассеянного под углом $\Theta$ излучения $\lambda(\Theta)$ , м                       |                                 | $2,76 \cdot 10^{-10}$ | $2,77 \cdot 10^{-10}$ | $2,79 \cdot 10^{-10}$ |
| Энергия некогерентно рассеянного под углом $\Theta$ излучения $E(\Theta)$ , Дж                                |                                 | $7,20 \cdot 10^{-16}$ | $7,17 \cdot 10^{-16}$ | $7,12 \cdot 10^{-16}$ |
| Энергия некогерентно рассеянного под углом $\Theta$ излучения $E(\Theta)$ , эВ                                |                                 | 4501,985              | 4475,0                | 4448,925              |
| Комптоновское смещение длины волны некогерентно рассеянного под углом $\Theta$ излучения $\Delta(\Theta)$ , м |                                 | $7,12 \cdot 10^{-13}$ | $2,43 \cdot 10^{-12}$ | $4,13 \cdot 10^{-12}$ |
| Смещение энергии некогерентно рассеянного под углом $\Theta$ излучения $\Delta E(\Theta)$ , Дж                |                                 | $1,86 \cdot 10^{-18}$ | $5,18 \cdot 10^{-18}$ | $5,18 \cdot 10^{-18}$ |
| Смещение энергии некогерентно рассеянного под углом $\Theta$ излучения $\Delta E(\Theta)$ , эВ                |                                 | 11,65162              | 38,63636              | 64,07527              |
| Интенсивность первичного излучения под углом $\Theta$ $I_0(\Theta)$                                           | 0,9545                          | 0,5892                | 0,2796                | 0,07269               |
| Интенсивность некогерентно рассеянного под углом $\Theta$ излучения $I_s(\Theta)$                             |                                 | 0,3653                | 0,6749                | 0,8818                |



**Рис. 3.** Схема одновременного проведения рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов: 1 — рентгеновская трубка; 2 — коллиматор и фильтр; 3 — анализируемая проба; 4 — гониометр; 5 — энергодисперсионный детектор

**Fig. 3.** Scheme for simultaneous X-ray phase and X-ray fluorescence analysis: 1 — X-ray tube; 2 — collimator and filter; 3 — analyzed sample; 4 — goniometer; 5 — energy-dispersive detector

рентно (по Комптону) рассеянного первичного излучения [2 – 4].

Предлагаемый способ позволяет одновременно определять содержания интересующей фазы и входящих в нее элементов. Селективное выделение определяемого элемента дает возможность наряду с ростом оперативности повысить точность анализа.

Содержания плагиоклазов и калиевых полевых шпатов определяли по измеренным содержаниям Са и разности суммарного содержания полевых шпатов и плагиоклазов. Получили следующий минералогический состав, %: 63 кварц, 30 плагиоклаз, 3 калийшпат, 2 биотит, 1 мусковит (рудный минерал — следы, апатит — следы, циркон — следы, турмалин — следы, сфен — следы).

## Закключение

В результате проведенных исследований определены оптимальные условия количественного определения калий- и кальций-натриевых полевых шпатов [2 – 4] методами одновременного рентгеновского элементного и фазового анализов (рентгеновская трубка с титановым анодом, напряжение для трубки —  $U = 30$  кВ, скандиевый фильтр в виде фольги толщиной 0,014 мм — для отсекающего фона тормозного излучения).

При селективной оценке содержания Са, которая использовалась для всех дальнейших определений, энергия первичного излучения составляла 4,5 кэВ. Разработанный подход существенно повышает оперативность и точность анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Добрынин В. М., Вендельштейн Б. Ю., Кожевников Д. А. Петрофизика (физика горных пород). — М.: Нефть и газ, 2004. — 367 с.
2. Пат. 2362149 РФ, МПК G01N 23/20, G01N 23/223. Способ определения концентрации элемента и фазы, включающий

**Таблица 2.** Массовые коэффициенты поглощения для калия и кальция при различных энергиях первичного излучения

**Table 2.** Mass absorption coefficients for potassium and calcium at different energies of primary radiation

| Элемент | Энергия первичного излучения, кэВ |     |     |
|---------|-----------------------------------|-----|-----|
|         | 4,0                               | 4,5 | 6,0 |
| К       | 860                               | 54  | 280 |
| Са      | 950                               | 625 | 328 |

данный элемент, в веществе сложного химического состава / П. М. Косьянов; заявитель и патентообладатель ГОУВПО «Южно-Уральский государственный университет». — № 2008100895; заявл. 09.01.2008; опубл. 20.07.2009. Бюл. № 20.

3. Косьянов П. М. Одновременное определение концентраций элемента и фазы, включающей данный элемент, в веществе сложного химического состава / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. № 5. С. 30 – 32.
4. Косьянов П. М. Рентгенофизический анализ неорганических веществ сложного химического состава. — Тюмень: ТИУ, 2016. — 195 с.
5. Герасимов В. Н., Доливо-Добровольская Е. М., Каменцев И. Е. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. — Л.: Недра, 1975. — 399 с.
6. Мамиконян С. В. Аппаратура и методы флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа. — М.: Атомиздат, 1976. — 276 с.
7. Косьянов П. М. Комптоновское рассеянное излучение в рентгеновском анализе вещества / Прикладная физика. 2012. № 4. С. 15 – 23.
8. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. — М.: МИСИС, 2002. — 360 с.
9. Косьянов П. М. Виртуальный лабораторный комплекс по квантовой, атомной и ядерной физике. Учебное пособие. — Тюмень: ТИУ, 2016. — 175 с.

## REFERENCES

1. Dobrynin V. M., Vendelstein B. Yu., Kozhevnikov D. A. Petrophysics (physics of rocks). — Moscow: Neft' i gas, 2004. — 367 p. [in Russian].
2. RF Pat. 2362149, MPK G01N 23/20; G01N 23/223. A method for determining the concentration of an element and a phase comprising this element in a substance of complex chemical composition / P. M. Kosyanov; applicant and owner GOUVPO "Uzhno-Uralsky gosudarstvennyy universitet". — N 2008100895; appl. 09.01.2008; publ. 20.07.2009. Byull. N 20.
3. Kosianov P. M. Simultaneous determination of element and phase concentrations, including this element, in a compound of complex chemical composition / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. N 5. P. 30 – 32 [in Russian].
4. Kosianov P. M. X-ray Analysis of inorganic substances of complex chemical composition. — Tyumen': TIU, 2016. — 195 p. [in Russian].
5. Gerasimov V. N., Dolivo-Dobrovolskaya E. M., Kamentsev I. E. Guide to x-ray study of minerals. — Leningrad: Nedra, 1975. — 399 p. [in Russian].
6. Mamikonyan S. V. Apparatus and methods fluorescent x-ray analysis. — Moscow: Atomizdat, 1976. — 276 p. [in Russian].
7. Kosianov P. M. Compton scattering radiation in x-ray analysis of matter / Prikl. Fiz. 2012. N 4. P. 15 – 23 [in Russian].
8. Gorelik S. S., Skakov Yu. A., Rastorguev L. N. Radiographic and electron-optical analysis. — Moscow: MISIS, 2002. — 360 p. [in Russian].
9. Kosianov P. M. Virtual laboratory complex on quantum, atomic and nuclear physics. — Tyumen': TIU, 2016. — 175 p. [in Russian].

**Механика материалов:  
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:  
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-10-47-54>**УНИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ РАСЧЕТОВ И ИСПЫТАНИЙ  
НА ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС И ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ**© **Николай Андреевич Махутов, Михаил Матвеевич Гаденин\***Институт машиноведения им. А. А. Благонравова Российской академии наук. Россия, 101990, Москва, Малый Харитоньевский пер., д. 4; \*e-mail: [safety@imash.ru](mailto:safety@imash.ru)*Статья поступила 31 мая 2019 г. Поступила после доработки 31 мая 2019 г.  
Принята к публикации 27 июня 2019 г.*

Показано, что для всех объектов машиностроительного комплекса решение проблем прочности, ресурса и трещиностойкости в значительной степени сводится к научно обоснованному определению допустимых расчетных параметров ресурса и удержанию уровней напряжений и деформаций несущих элементов рассматриваемых объектов в допускаемых пределах. Это требование распространяется на основные эксплуатационные расчетные параметры — долговечность по числу циклов и времени, размер дефектов, температуру, скорость деформирования. Соответствующие указанным случаям уравнения состояния, подкрепленные необходимой расчетно-экспериментальной информацией, дают возможность оценить условия достижения предельных состояний рассматриваемых объектов по величинам запасов. На базе описанного подхода рассматривают традиционные методы проектирования, изготовления и эксплуатации оборудования, основанные на детерминированных критериях статической, длительной, циклической, динамической, температурной прочности, на стандартных характеристиках механических свойств конструкционных материалов, анализе номинальных и предельных напряженных состояний несущих конструкций и введении запасов по напряжениям, деформациям и ресурсу. Подчеркнута необходимость перехода в расчетах прочности, ресурса и трещиностойкости к обобщенному анализу критериев разрушения на базе многофакторных расчетных и экспериментальных методов определения запасов. Согласно изложенному, решение фундаментальных задач анализа и обеспечения штатной и нештатной эксплуатации объектов техносферы по предлагаемым подходам базируется на их прямой количественной связи с результатами решения задач построения уравнений состояния, решения краевых задач и формулировки критериев предельных состояний с оценкой запасов прочности, ресурса и трещиностойкости. При этом на базе характеристик механических свойств материалов, входящих в оценки напряженно-деформированных и предельных состояний, строится комплексная и взаимосвязанная система кривых деформирования и кривых разрушения. В качестве основных анализируются линейные (упругие) и нелинейные (упругопластические) подходы для построения расчетных кинетических зависимостей, характеризующих в общем случае процессы образования и развития зон повреждений и разрушений, которые и обуславливают изменение запасов.

**Ключевые слова:** прочность; ресурс; трещиностойкость; механические свойства материалов; объекты техносферы; уравнения состояния; напряжения; деформации; дефекты; разрушение.

**UNIFICATION OF THE CALCULATION METHODS AND TESTS  
FOR STRENGTH, LIFE TIME AND CRACK RESISTANCE**© **Nikolay A. Makhutov, Mikhail M. Gadenin\***Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, 4, Maly Kharitonievsky per., Moscow, 101990, Russia, \*e-mail: [safety@imash.ru](mailto:safety@imash.ru)*Received May 31, 2019. Revised May 31, 2019. Accepted June 27, 2019.*

It is showed that for all facilities of the machine-building engineering complex the solution of the problems of strength, life time and crack resistance is confined to scientifically grounded determination of the admissible design parameters of the life time and keeping the levels of stresses and deformations of the bear-

ing elements of the objects in question within the permissible limits. This requirement is extended to the basic operational design parameters — durability in cycling and time, size of the flaws, temperature, and deformation rate. Then the equations of state corresponding to the indicated cases, supported by the necessary computational and experimental information, provide a possibility to assess the conditions for attaining the limiting states of the objects under consideration by the values of corresponding margins. The developed approach is used in analysis of traditional methods of design, manufacture and the operation of the equipment which are based on determinate criteria of static, long-term, cyclic, dynamic, and temperature strength, as well as on the standard characteristics of the mechanical properties of structural materials, analysis of the rated and limiting stress states of bearing structures with allowance for the margin values of stresses, strains and life time. An emphasis is made on the necessity of going to the generalized analysis of the fracture criteria on the basis of multifactor computational and experimental methods of margin determination when calculating strength, life time and crack resistance. According to the considered approach it is stated that the general formulation and solution of fundamental problems of analysis and provision of nominal and abnormal operation of technogenic objects is based on their straight quantitative connection with the problems of constructing equations of state, solving the boundary value problems and formulating the criteria of limiting states along with assessment of the margins of strength, life time and crack resistance. A complex and mutually consistent system of deformation and fracture curves is constructed proceeding from the characteristics of the mechanical properties of materials inherent to the estimates of the stress-strain and limiting states. Linear (elastic) and nonlinear (elasto-plastic) approaches to construction of kinetic equations characterizing in general the processes of nucleation and development of damage and fracture zones which are responsible for margin reduction are considered and analyzed as most important ones.

**Keywords:** strength; life time; crack resistance; mechanical properties of materials; technogenic objects; state equation; stress; strain; flaws; fracture.

## Введение

Для всех объектов машиностроительного комплекса решение проблем прочности, ресурса и безопасности эксплуатации в их развитии [1, 2] в значительной степени сводится к научно обоснованному определению допустимых расчетных параметров ресурса и удержанию уровней напряжений  $\sigma$  и деформаций  $e$  [2 – 4] рассматриваемых объектов в допускаемых пределах:

$$\sigma \leq [\sigma], \quad e \leq [e], \quad (1)$$

где величины  $[\sigma]$  и  $[e]$  определяют как их разрушающие значения  $\sigma_K$  и  $e_K$ , уменьшенные на соответствующие запасы  $n$ :

$$[\sigma] = \sigma_K/n_\sigma, \quad [e] = e_K/n_e. \quad (2)$$

Это требование распространяется на основные эксплуатационные расчетные параметры — долговечность по числу циклов  $N$  и времени  $\tau$ , коэффициент интенсивности  $K_I$  с учетом размера трещин (дефектов)  $l$ , температуру  $t$ , устойчивость  $\lambda$ :

$$N \leq [N]; \quad \tau \leq [\tau]; \quad l \leq [l], \quad t \leq [t] \quad (\text{или } t \geq [t]); \\ \lambda \leq [\lambda]; \quad K_I \leq [K_I], \quad (3)$$

где при использовании соответствующих значений запасов по каждому из этих параметров

$$[N] = N_K/n_N, \quad [\tau] = \tau_K/n_\tau, \\ [K_I] = K_{Ic}/n_K, \quad [\lambda] = \lambda_K/n_\lambda. \quad (4)$$

В выражениях (1) – (4) основными являются характеристики прочности  $\sigma$ , пластичности  $e$ , устойчивости  $\lambda$ , ресурса  $N$ ,  $\tau$  и трещиностойкости  $l$  и  $K_I$ . При расчетах по этим выражениям решают три унифицированные задачи:

строят уравнения состояния (диаграммы деформирования), связывающие напряжения  $\sigma$  и деформации  $e$  в упругой и неупругой областях;

решают линейные и нелинейные краевые задачи о напряженно-деформированных состояниях в зонах неоднородного распределения  $\sigma$  и  $e$ ;

обосновывают и выбирают критерии достижения предельных состояний — недопустимых (критических) пластических деформаций  $e_K$  и напряжений  $\sigma_K$  при потере устойчивости и разрушении.

Если принять, что все расчетные параметры в выражениях (1) – (4) имеют вероятностную природу, то это означает, что наступление повреждений, отказов, аварий и катастроф также имеет вероятностный характер [2, 5]. Тогда выражения (1) – (4), подкрепленные необходимой статистической информацией, дают возможность оценить надежность объектов техносферы, что, в свою очередь, означает обеспечение заданного запаса  $n$  по установленной вероятности  $P$ . На основе выражений (1) и (2) для напряжений и деформаций можно записать

$$n_{\sigma P} = (\sigma_K)_P/(\sigma)_P, \quad n_{eP} = (e_K)_P/(e)_P. \quad (5)$$

Аналогично оценивают вероятностные характеристики по другим запасам, входящим в выражения (2) и (4).

В более строгой постановке имитационное вероятностное моделирование условий эксплуатационного нагружения и реакций (повреждений, отказов, аварий и катастроф) на эти условия несущих конструкций позволяет определить величины  $P$  путем интегрирования функций плотности вероятности (по объему элементов, циклам  $N$ , времени  $t$ , размерам дефектов  $l$ , температурам  $t$ ) для тех локальных зон, в которых локальные напряжения и деформации превосходят критические.

Невыполнение запасов по выражениям (1) – (4) с вероятностью  $P$  приводит к увеличению ущербов (затрат)  $U$ , связанных с возникновением и минимизацией последствий повреждений, отказов, аварий и катастроф [2 – 6]. Эти ущербы также являются статистически варьируемыми величинами. На этой основе оценка рисков  $R$  может быть выполнена путем суммирования соответствующих функциональных зависимостей параметров  $P_i$  и  $U_i$  для каждого  $i$ -го опасного процесса и состояния:

$$R = \sum_i F_{Ri}(P_i, U_i). \quad (6)$$

До настоящего времени задачи прочности, ресурса и безопасности рассматривали в основном как отдельные и самостоятельные, а соответствующие расчетные закономерности для предельных и допускаемых состояний определяли обычно не связанными между собой выражениями (1) – (6). В то же время предпринимали попытки построения единой системы расчетных уравнений, единых критериев и взаимоувязанных запасов. При этом в основу таких подходов были положены деформационные критерии прочности, ресурса и живучести [2, 3]. Это позволило с единых позиций описать:

кратковременные статические разрушения, рассматриваемые при анализе статической прочности;

циклические (мало- и многоцикловые) разрушения, рассматриваемые при анализе циклического ресурса;

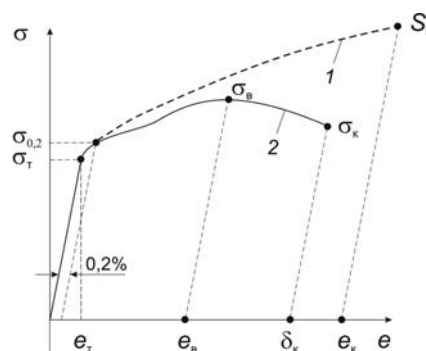
длительные статические разрушения, рассматриваемые при анализе временного ресурса;

длительные циклические разрушения, рассматриваемые при анализе циклического ресурса во временной постановке;

динамические процессы разрушения, рассматриваемые при анализе динамической прочности и секундного по времени ресурса;

вязкие, квазихрупкие и хрупкие разрушения, рассматриваемые при анализе кратковременной живучести по критериям трещиностойкости линейной и нелинейной механики разрушения;

циклический рост трещин, рассматриваемый при анализе циклической живучести по критери-



**Рис. 1.** Обобщенная диаграмма деформирования в истинных (1) и условных (2) координатах

**Fig. 1.** The generalized deformation diagram plotted in the true (1) and conditional (2) coordinates

ям трещиностойкости линейной и нелинейной механики разрушения.

Результаты большого числа выполненных расчетов и испытаний лабораторных образцов, моделей и натурных конструкций подтверждают возможность такого подхода.

### Построение уравнений состояния

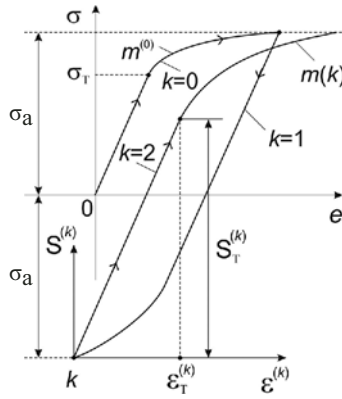
При решении общих проблем прочности, ресурса и трещиностойкости наибольшую значимость приобретают диаграммы деформирования (рис. 1), получаемые при стандартных кратковременных механических испытаниях. По ним определяют базовые характеристики механических свойств материалов, входящие во все указанные выше расчеты — модуль упругости  $E$ ; предел текучести  $\sigma_T$  (или условный предел текучести  $\sigma_{0,2}$ ); сопротивление разрыву в шейке  $S_K$ ; предельную пластическую деформацию при разрыве в шейке (относительное сужение)  $\psi_K$  [2, 7]. По указанным характеристикам или непосредственно по экспериментальным данным определяют другие важные расчетные параметры — предел прочности (кратковременное сопротивление разрушению)  $\sigma_B$ ; показатель упрочнения  $m$  в упругопластической области; предельную равномерную пластическую деформацию  $e_B$ .

В случае выполнения комплексного анализа прочности и ресурса кривую деформирования в истинных координатах (истинных напряжениях и истинных деформациях) записывают в форме

$$\sigma = \sigma_T (e/e_T)^m, \quad (7)$$

$$m = \frac{\lg(S_K/\sigma_T)}{\lg(e_K/e_T)}. \quad (8)$$

В области упругих деформаций показатель (модуль) упрочнения  $m = 1$ ,  $E = e_T/\sigma_T$ ; при упругопластическом деформировании  $0 \leq m \leq 1$ . Для конструкционных металлов показатель  $m$  пони-



**Рис. 2.** Обобщенная диаграмма циклического деформирования

**Fig. 2.** The generalized diagram of cyclic deformation

жается по мере увеличения  $\sigma_T$  и роста отношения  $\sigma_T/\sigma_B$  [2]. Тогда для расчетов статической прочности на основе (1) используют выражение

$$[\sigma] = \min \left\{ \frac{\sigma_B}{n_B}, \frac{\sigma_T}{n_T}, \frac{S_K}{n_S} \right\}, \quad (9)$$

а для расчетов статической жесткости — аналогичное выражение

$$[e] = \min \left\{ \frac{e_T}{n_T}, \frac{e_B}{n_{eB}}, \frac{e_K}{n_{eK}} \right\}, \quad (10)$$

где  $e_K = \ln \frac{100}{100 - \psi_K}$  — истинная деформация при

статическом разрушении. Если жесткость определяется в пределах упругости, то  $n_T = n_{eT}$ ; если за пределами упругости, то  $n_T \leq n_{eT} \leq n_{eB} \leq n_{eK}$ .

Для оценки устойчивости используют известные уравнения Эйлера – Ясинского

$$\sigma_y \leq [\sigma]_y \leq \frac{\sigma_K}{n_y} = \frac{1}{n_y} \frac{\pi^2 E}{\mu \lambda^2}, \quad (11)$$

где  $\sigma_K$  — критическое напряжение при потере устойчивости;  $\lambda$  — гибкость стержня;  $n_y$  — запас по устойчивости;  $\mu$  — коэффициент Пуассона.

Таким образом, расчеты прочности, жесткости и устойчивости проводят с использованием таких базовых характеристик механических свойств материала, как  $E$ ,  $\sigma_T$ ,  $\sigma_B$ ,  $\psi_K$ , по которым определяют величины параметров  $e_K$ ,  $m$ ,  $S_K$  [2 – 7].

При циклическом (малоцикловом —  $10^0 \leq N \leq 10^5$  и многоцикловом —  $10^5 \leq N \leq 10^{10}$ ) нагружении обобщенные кривые деформирования получают при двух основных режимах нагружения:

мягком — с постоянными амплитудами напряжений ( $\sigma_a = \text{const}$ );

жестком — с постоянными амплитудами деформаций ( $e_a = \text{const}$ ).

В экспериментах эти обобщенные диаграммы строят для заданного числа полуциклов нагружения ( $k = 2N$ ). Исходному нагружению ( $k = 0$ ) соответствуют характеристики  $\sigma^{(0)}$ ,  $e^{(0)}$ ,  $m^{(0)}$ ,  $\sigma_T$  (рис. 2).

Нагружению в любом из последующих полуциклов  $k$  с началом отсчета координат диаграммы деформирования в точке  $k$  по принципу Мазинга соответствует

$$S_T^{(k)} \approx 2\sigma_T = S_T, \quad (12)$$

тогда размах напряжений  $S^{(k)}$  в  $k$ -м полуцикле составит

$$S^{(k)} \approx S_T (e^{(k)}/e_T)^{m(k)}, \quad (13)$$

а показатель циклического упрочнения

$$m(k) = F\{\sigma^{(0)}, e^{(0)}, m^{(0)}, k\}, \quad (14)$$

где  $m(k)$ ,  $S^{(k)}$ ,  $e^{(k)}$  — характеристики диаграммы циклического упругопластического деформирования в  $k$ -м полуцикле;  $\sigma^{(0)}$ ,  $e^{(0)}$  — напряжения и деформации в исходном (нулевом,  $k = 0$ ) полуцикле нагружения.

Для циклически разупрочняющихся материалов с ростом числа полуциклов  $k$  величина  $m(k)$  уменьшается, для циклически упрочняющихся — увеличивается, а для циклически стабильных — не изменяется и составляет  $m(k) = m(1)$ .

Как и при статическом однократном нагружении, сопротивление циклическому нагружению определяется через характеристики механических свойств материала  $E^t$ ,  $\psi_K^t$ ,  $S_K^t$  в этих условиях (при температуре  $t$ ) с учетом отношения  $\sigma_T^t/\sigma_B^t$ . При длительном высокотемпературном нагружении базовыми являются кривые длительной прочности  $\sigma_{B\tau}^t$  и пластичности  $\psi_{K\tau}^t$  для времени  $\tau$ :

$$\sigma_{B\tau}^t = \sigma_B^t (\sigma_0/\sigma)^{m_B}, \quad \psi_{K\tau}^t = \psi_K^t (\tau_0/\tau)^{m_\psi}, \quad (15)$$

где  $\tau_0$  — время кратковременных испытаний ( $\tau_0 \approx 0,05$  ч);  $m_B$ ,  $m_\psi$  — характеристики материала, зависящие от температуры  $t$  и предела текучести  $\sigma_T^t$ .

Когда потенциально опасные объекты подвергаются циклическому нагружению в области высоких температур, на основе экспериментальных данных строят кривые длительной циклической прочности в координатах амплитуда условных упругих напряжений  $\sigma_{a\tau}^* = e_a E^t$  ( $e_a$  — амплитуда упругопластических деформаций) — число циклов нагружения  $N_\tau$  в этих условиях, варьируя при этом время выдержки в цикле  $\tau_{ц}$ . При отсутствии возможностей проведения таких экспери-

ментов строят расчетные кривые  $\sigma_{a\tau}^* - N_\tau$ , а длительность деформирования определяют как

$$\tau = \tau_{\text{ц}} N_\tau. \quad (16)$$

Подставляя (16) в (15), можно получить выражения для определения характеристик  $\sigma_{\text{в}\tau}^t$  и  $\psi_{\text{к}\tau}^t$  применительно к семейству кривых  $\sigma_{a\tau}^* - N_\tau$  по параметру  $\tau_{\text{ц}}$ . В них в качестве базовых используют характеристики механических свойств  $E^t$ ,  $\sigma_{\text{т}}^t$ ,  $\sigma_{\text{в}}^t$ ,  $\phi_{\text{к}}^t$ , а в качестве расчетных параметров —  $e_{\text{к}\tau}^t$ ,  $\sigma_{0,2}^t / \sigma_{\text{в}}^t$ .

При оценках влияния эффекта температур  $t$ , отличающихся от комнатной  $t_0 = 20^\circ\text{C}$  (в областях низких климатических  $20^\circ\text{C} \geq t \geq -60^\circ\text{C}$ , криогенных  $-60^\circ\text{C} \geq t \geq -270^\circ\text{C}$ , повышенных  $20^\circ\text{C} \leq t \leq 350^\circ\text{C}$  и высоких  $350^\circ\text{C} \leq t \leq 1000^\circ\text{C}$ ), стандартные испытания проводят в термокриокамерах. При отсутствии данных о результатах таких испытаний строят расчетные зависимости изменения механических свойств от температур  $t$ ,  $^\circ\text{C}$  или  $T$ ,  $\text{K}$  ( $T = t + 273$ ):

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{т}}^t &= \sigma_{\text{т}} \exp \left[ \beta_{\text{т}} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \\ \sigma_{\text{в}}^t &= \sigma_{\text{в}} \exp \left[ \beta_{\text{в}} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \end{aligned} \quad (17)$$

где  $\beta_{\text{т}}$  и  $\beta_{\text{в}}$  — расчетные характеристики материала, зависящие от  $\sigma_{\text{т}}$ ;  $T_0 = 293 \text{ K}$ .

Предельные пластические деформации  $\psi_{\text{к}}^t$  при температуре  $t$  определяют расчетом через величины  $\psi_{\text{к}}$ ,  $\sigma_{\text{т}}$  и  $\sigma_{\text{в}}$  при комнатной температуре.

Для динамически нагруженных конструкций при повышенных скоростях деформирования  $\dot{\epsilon} = d\epsilon/d\tau$  ( $10^0 \text{ c}^{-1} \leq \dot{\epsilon} \leq 10^3 \text{ c}^{-1}$ ) имеет место увеличение пределов текучести и прочности, определяемое экспериментально или расчетом по степенным выражениям

$$\sigma_{\text{т}}^{\dot{\epsilon}} = \sigma_{\text{т}} (\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0)^{m_{\dot{\epsilon}_{\text{т}}}}, \quad \sigma_{\text{в}}^{\dot{\epsilon}} = \sigma_{\text{в}} (\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0)^{m_{\dot{\epsilon}_{\text{в}}}}, \quad (18)$$

где  $m_{\dot{\epsilon}_{\text{т}}}$ ,  $m_{\dot{\epsilon}_{\text{в}}}$  — показатели чувствительности материала к скорости деформирования, зависящие от  $\sigma_{\text{т}}$  и  $\sigma_{\text{в}}$ .

Характеристики динамической пластичности рассчитывают через  $\psi_{\text{к}}$ ,  $\sigma_{\text{т}}$  и  $\sigma_{\text{в}}$  по соотношениям, подобным использующимся для описания температурных эффектов. Выражения (15), (17) и (18) позволяют определить показатель упрочнения  $m$  в выражениях (8), (13) и (14).

Систему базовых экспериментально определяемых ( $E$ ,  $\sigma_{\text{т}}$ ,  $\sigma_{\text{в}}$ ,  $\psi_{\text{к}}$ ) и расчетных ( $m$ ,  $S_{\text{к}}$ ,  $m_p$ ,  $m_e$ ,  $m_{\text{в}}$ ,  $m_{\psi}$ ,  $\beta_{\text{т}}$ ,  $\beta_{\text{в}}$ ,  $n_{\text{в}}^e$ ,  $n_{\text{т}}^e$ ) характеристик материалов устанавливают по результатам механических испытаний гладких стандартных образцов.

## Анализ напряженно-деформированных состояний

Обобщенная диаграмма однократного деформирования (см. рис. 1) в форме выражений (7), (8) справедлива для случаев:

длительного нагружения по выражениям (15) в виде изохронных кривых деформирования при описании процессов ползучести и релаксации;

однократного нагружения при варьируемых температурах  $T$  по выражению (17);

динамического нагружения с переменными скоростями деформирования по выражению (18).

Для экспериментальной оценки влияния размеров поперечных сечений  $F$  на механические свойства проведены [2] уникальные испытания серии образцов с варьированием величины  $F$  на пять порядков (от  $3 - 4$  до  $4 \cdot 10^5 \text{ мм}^2$ ). Обобщение результатов этих испытаний при разрушающих усилиях от  $2 \cdot 10^3$  до  $8 \cdot 10^7 \text{ Н}$  позволило сформулировать систему расчетных степенных уравнений, описывающих изменение базовых характеристик материала при варьировании  $F$ :

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{т}}^F &= \sigma_{\text{т}} (F_0 / F)^{m_{\text{т}F}}, \quad \sigma_{\text{в}}^F = \sigma_{\text{в}} (F_0 / F)^{m_{\text{в}F}}, \\ \psi_{\text{к}}^F &= \sigma_{\text{к}} (F_0 / F)^{m_{\psi F}}, \end{aligned} \quad (19)$$

где  $m_{\text{т}F}$ ,  $m_{\text{в}F}$ ,  $m_{\psi F}$  — параметры характеристик свойств материалов для групп сталей по уровню их прочности и степени легирования (в общем случае можно принять  $m_{\text{т}F} \approx m_{\text{в}F} = 0,013$ ,  $m_{\psi F} = 0,024 - 0,04$ ).

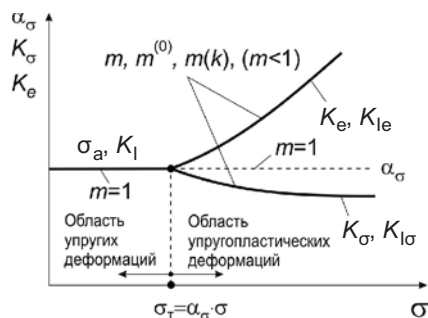
Для получения зависимостей базовых характеристик механических свойств от вида напряженного состояния с компонентами главных напряжений  $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \sigma_3$  проводят серии испытаний плоских или цилиндрических образцов ( $\sigma_1 \neq 0$ ,  $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$ ) на одноосное растяжение, трубчатых образцов — на кручение ( $\sigma_1 \neq 0$ ,  $\sigma_2 = 0$ ,  $\sigma_3 = -|\sigma_1|$ ), трубчатых образцов с внутренним давлением ( $\sigma_1 \neq 0$ ,  $\sigma_2 \neq 0$ ,  $\sigma_3 \approx 0$ ) или образцов с концентрацией напряжений ( $\sigma_1 \neq 0$ ,  $\sigma_2 \neq 0$ ,  $\sigma_3 \neq 0$ ) — для анализа трехосного напряженного состояния. При отсутствии соответствующих экспериментальных данных объемность напряженного состояния учитывают через коэффициент повышения сопротивления образованию пластических деформаций

$$I_{\sigma} = \sigma_1 \sqrt{\frac{2}{(1 - \bar{\sigma}_2)^2 + (\bar{\sigma}_2 - \bar{\sigma}_3)^2 + (\bar{\sigma}_3 - 1)^2}} \quad (20)$$

или через коэффициент снижения предельной пластичности

$$D_e = \frac{1}{I_{\sigma} (1 + \bar{\sigma}_2 + \bar{\sigma}_3)}, \quad (21)$$

где  $\bar{\sigma}_2 = \sigma_2 / \sigma_1$ ,  $\bar{\sigma}_3 = \sigma_3 / \sigma_1$  — относительные главные напряжения.



**Рис. 3.** Схема деформирования в зонах концентрации ( $\alpha_\sigma$ ) и трещин ( $K_I$ ) в линейной и нелинейной постановках

**Fig. 3.** The scheme of deformation in the zones of concentration ( $\alpha_\sigma$ ) and cracks ( $K_I$ ) (linear and nonlinear scenario)

Кривая, подобная приведенной на рис. 1, может быть использована при построении диаграмм деформирования по результатам испытаний образцов с варьированием размеров сечения  $F$  по выражениям (19), а также образцов с изменением объемности напряженного состояния ( $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ ) — по выражениям (20), (21).

Реальные несущие элементы конструкций и оборудования, как правило, содержат различные зоны концентрации и имеют разномасштабные размеры поперечных сечений. Проведение механических испытаний для оценки чувствительности к фактору концентрации напряжений (в упругой и неупругой областях) и к масштабному фактору представляет существенные методические сложности. Для большой группы конструкционных металлических материалов с использованием модифицированных аналитических решений получена [2] функциональная связь  $f_K$  коэффициентов концентрации напряжений  $K_\sigma$  и деформаций  $K_\epsilon$  в упругопластической области с теоретическими коэффициентами концентрации  $\alpha_\sigma$  в упругой области с учетом относительного уровня действующих напряжений  $\sigma/\sigma_T$  и показателя упрочнения  $m$ :

$$\{K_\sigma, K_\epsilon\} = f_K\{\alpha_\sigma, \sigma/\sigma_T, m\}, \quad (22)$$

$$\sigma_{\max K} = \sigma K_\sigma, \quad e_{\max K} = e K_\epsilon. \quad (23)$$

На рис. 3 показано изменение коэффициентов концентрации  $\alpha_\sigma, K_\sigma, K_\epsilon$  по выражению (22) для областей упругих ( $m = 1, \alpha_\sigma = K_\sigma = K_\epsilon$ ) и упругопластических ( $m < 1, K_\sigma \leq \alpha_\sigma, K_\epsilon \geq \alpha_\sigma$ ) деформаций, разделяемых условием  $\alpha_\sigma \sigma = \sigma_T$ . Зависимость (22) справедлива для случаев однократного ( $m = m^{(0)}$ ), циклического ( $m = m(k)$ ), длительного ( $m = m(\tau)$ ) и динамического ( $m = m(\dot{e})$ ) нагружений.

Экспериментально величины  $\alpha_\sigma, K_\sigma, K_\epsilon$  определяют методами тензометрии, фотоупругости, голографии и др.; их теоретические значения — аналитическими методами теорий упругости,

пластичности, ползучести и численными методами (конечных элементов, конечных разностей, интегральных уравнений).

Для зон экстремальной концентрации напряжений  $\sigma_{\max K}$  и деформаций  $e_{\max K}$ , создаваемых дефектами типа трещин, в линейной механике разрушения роль  $\alpha_\sigma$  выполняет коэффициент интенсивности напряжений  $K_I$ . По аналогии с выражением (22) можно записать

$$K_I = \sigma_{\max K}/\sigma, \quad (24)$$

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi l} f\{l, F, Q\}, \quad (25)$$

где  $\sigma$  — номинальное напряжение для образца с трещиной;  $l$  — глубина трещин;  $F$  и  $Q$  — параметры размеров сечения и способов нагружения.

Для случая упругопластического деформирования в рамках нелинейной механики разрушения в [2] получена связь, аналогичная выражению (22),

$$\{K_{I\sigma}, K_{I\epsilon}\} = f_{K_I}\{K_I, \sigma/\sigma_T, m\}. \quad (26)$$

Экспериментально и теоретически величины  $K_I, K_{I\sigma}, K_{I\epsilon}$  определяют так же, как и  $\alpha_\sigma, K_\sigma, K_\epsilon$ .

### Критерии разрушения

В теории и практике инженерных расчетов [1 – 10] используют обобщенные силовые (по напряжениям  $\sigma$ ), деформационные ( $e$ ) и энергетические ( $\gamma$ ) критерии разрушения:

$$\sigma \leq \sigma_K, \quad e \leq e_K, \quad \gamma \leq \gamma_K. \quad (27)$$

При решении инженерных задач для штатных, нормальных условий эксплуатации наибольшее применение нашли силовые критерии ( $\sigma \leq \sigma_K$ ). В этом случае в упругой области  $e_K = \sigma_K/E$ ,  $\gamma_K = \frac{\sigma_K e_K}{2} = \frac{\sigma_K^2}{2E}$ ; в пластической области при степенной аппроксимации диаграммы деформирования по уравнению состояния типа (7)

$$e_K = e_T(\sigma_K/\sigma_T)^{1/m}, \quad \sigma_K = \sigma_T(e_K/e_T)^m. \quad (28)$$

Для наиболее ответственных случаев в штатных и нештатных (в том числе аварийных и катастрофических) ситуациях все более широкое применение находят [2 – 7, 9] деформационные критерии разрушения ( $e \leq e_K$ ). Исходные критериальные параметры  $\sigma_K$  и  $e_K$ , устанавливаемые по результатам испытаний стандартных образцов на однократное статическое разрушение (см. рис. 1), составят:

$$\sigma_K = f_\sigma\{\sigma_T, \sigma_B, S_K\}, \quad e_K = f_e\{e_T, e_B, e_K\}. \quad (29)$$

Деформационные критерии нашли свое нормативное отражение в расчетах прочности атомных реакторов [10]. При использовании в обобщенных расчетах деформационных параметров  $e$  и  $e_k$  необходимо учитывать влияние конструктивных, технологических и эксплуатационных факторов — температур ( $t, T$ ), времени ( $\tau$ ), цикличности ( $N$ ), скорости деформирования ( $\dot{e}$ ), концентрации напряжений ( $\alpha_0$ ), трещин ( $l, K_I$ ), объема напряженного состояния ( $I_\sigma, D_e$ ):

$$e^a = e_{k0} f_{e3} \{T, \tau, N, \dot{e}, l, I_\sigma, D_e, \alpha_0\}, \quad (30)$$

где  $e_{k0}$  — разрушающая деформация для гладкого лабораторного образца;  $I_\sigma, D_e$  — коэффициенты повышения первого главного напряжения и снижения пластичности за счет объема напряженного состояния  $\{\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \sigma_3\}$ ; по данным экспериментов  $1 \leq I_\sigma \leq 2,5$ ,  $0 \leq D_e \leq 1$ .

При этом следует иметь в виду, что значения как силовых ( $\sigma_k$ ), так и деформационных ( $e_k$ ) критериев параметров существенно зависят от перечисленных выше факторов. При сопоставлении их величин и кинетики с эксплуатационными напряжениями и деформациями можно судить о нахождении анализируемого объекта на данной стадии эксплуатации в области допускаемых, опасных или критических состояний (рис. 4).

## Заключение

Изложенные выше основы унифицированных подходов к построению диаграмм деформирования, анализу напряженно-деформированных состояний и критериев разрушения являются научной базой расчетов прочности, ресурса и трещиностойкости с учетом главных конструктивных ( $F, \alpha_0, K_I, K_e$ ) и эксплуатационных ( $T, \dot{e}, N, D_e, l$ ) параметров [1 – 10]. Конструкционные факторы отражаются в решениях краевых упругих и упругопластических задач по определению расчетными и экспериментальными методами напряженно-деформированных состояний ( $\sigma, e$ ) создаваемых и эксплуатирующихся объектов.

Влияние технологических факторов производства материалов и вида их исходного формообразования для получения изделий, отражающееся на механических свойствах — характеристиках прочности и пластичности, оценивается по результатам испытаний лабораторных образцов.

Эксплуатационные факторы в наибольшей степени сказываются на механических свойствах материалов, что в свою очередь влияет на напряженно-деформированные и предельные состояния конструкций в их локальных зонах [2 – 7, 9].



**Рис. 4.** Характер изменения критических напряжений  $\sigma_k$  и деформаций  $e_k$  под влиянием температурных и эксплуатационных факторов

**Fig. 4.** The character of change in the values of critical stresses  $\sigma_k$  and strains  $e_k$  under impact of the temperature and operational factors

Согласно изложенному подходу, основанному на унифицированных методах расчетов и испытаний по системе выражений (1) – (4) для оценки условий безопасной эксплуатации и достижения предельных состояний, устанавливают критерияльные величины и ключевые запасы прочности, ресурса и трещиностойкости с отражением по комплексу выражений (5) – (30) названных конструкторских, технологических и эксплуатационных факторов.

Изложенный подход может быть распространен на решение новых, более сложных проблем надежности, живучести, безопасности, рисков и защищенности [5].

## Финансирование работ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-08-00572 а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Махутов Н. А., Фортов В. Е. Машиностроение России: перспективы и риски развития. — М.: Наука, 2017. — 104 с.
2. Махутов Н. А. Прочность и безопасность. Фундаментальные и прикладные исследования. — Новосибирск: Наука, 2008. — 528 с.
3. Махутов Н. А., Гаденин М. М. Развитие фундаментальных и прикладных исследований в области машиноведения на базе критериев прочности, ресурса, живучести и безопасности / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 81. № 10. С. 41 – 52. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-41-52.
4. Проблемы прочности, техногенной безопасности и конструкционного материаловедения / Под ред. Н. А. Махутова, Ю. Г. Матвиенко, А. Н. Романова. — М.: ЛЕНАНД, 2018. — 720 с.
5. Махутов Н. А. Безопасность и риски: системные исследования и разработки. — Новосибирск: Наука, 2017. — 724 с.
6. Махутов Н. А., Гаденин М. М. Фундаментальные исследования проблем безопасной эксплуатации объектов техносферы на базе критериев прочности, ресурса и риска / Проблемы машиностроения и автоматизации. 2018. № 3. С. 7 – 24.

7. **Gadenin M. M.** Characteristics of mechanical properties of materials in studies of conditions of attainment of marginal stated / *Inorganic Materials*. 2013. Vol. 49. N 15. P 1352 – 1356. DOI: 10.1134/S0020168513150053.
8. **Морозов Е. М., Зернин М. В.** Контактные задачи механики разрушения. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2017. — 544 с.
9. **Махутов Н. А., Гаденин М. М.** Анализ предельных состояний и типов аварийных ситуаций в связи с оценкой ресурса безопасной эксплуатации / Проблемы машиностроения и автоматизации. 2019. № 2. С. 4 – 16.
10. ПНАЭ Г-7-002-86. Правила и нормы в атомной энергетике. Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. — М.: Энергоатомиздат, 1989. — 525 с.
- Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 81. N 10. P. 41 – 52. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-41-52 [in Russian].
4. Problems of strength, technogenic safety and constructional materials science / Ed. by N. A. Makhutov, Yu. G. Matvienko, A. N. Romanov. — Moscow: LENAND, 2018. — 720 p. [in Russian].
5. **Makhutov N. A.** Safety and risks: system researches and developments. — Novosibirsk: Nauka, 2017. — 724 p. [in Russian].
6. **Makhutov N. A., Gadenin M. M.** Basic researches of problems of technosphere objects safe service on the basis of strength, resource and risk criteria / *Probl. Mashinostr. Avtomat.* 2018. N 3. P. 7 – 24 [in Russian].
7. **Gadenin M. M.** Characteristics of mechanical properties of materials in studies of conditions of attainment of marginal stated / *Inorganic Materials*. 2013. Vol. 49. N 15. P. 1352 – 1356. DOI: 10.1134/S0020168513150053.
8. **Morozov E. M., Zernin M. V.** Hertzian Problem of Fracture Mechanics. — Moscow: Knizhny Dom “LIBROCOM”, 2017. — 544 p. [in Russian].
9. **Makhutov N. A., Gadenin M. M.** Analysis of limit states and emergency situations types at an estimation of a safety service life time / *Probl. Mashinostr. Avtomat.* 2019. N 2. P. 4 – 16 [in Russian].
10. ПНАЭ Г-7-002-86. Rules and norms in nuclear energetics. Strength calculation norms for equipment and pipelines of nuclear engine installations. — Moscow: Énergoatomizdat, 1989. — 525 p. [in Russian].

## REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-10-55-63>

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ОБРАЗЦА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И АКУСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕТОНА

© Людмила Рафаиловна Ботвина<sup>1\*</sup>, Александр Николаевич Шувалов<sup>2</sup>,  
Марат Равилевич Тютин<sup>1</sup>, Татьяна Борисовна Петерсен<sup>3</sup>,  
Виктор Петрович Левин<sup>1</sup>, Максим Владимирович Федоров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Россия, 119334, Москва, Ленинский проспект, д. 49; \*e-mail: botvina@imet.ac.ru

<sup>2</sup> НОЦ ИС НИУ МГСУ Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Россия, 129337, Москва, Ярославское шоссе, д. 26

<sup>3</sup> ООО «Диапак», Россия, 125367, Москва, ул. Габричевского, д. 5, корп. 1.

*Статья поступила 5 декабря 2018 г. Поступила после доработки 12 февраля 2019 г.  
Принята к публикации 27 июня 2019 г.*

Одной из важных особенностей разрушения гетерогенных материалов с концентратором напряжения является масштабный эффект, связанный с зависимостью номинального напряжения от размера образца. Этот эффект необходимо учитывать при изучении процесса разрушения бетона для повышения безопасности эксплуатации бетонных конструкций. Цель данной работы — исследование влияния размеров образцов с надрезом из бетона класса В25 ( $R = 28$  МПа) на прочностные характеристики и параметры акустической эмиссии, регистрируемой в процессе разрушения. Проведены испытания на трехточечный изгиб с регистрацией сигналов АЭ образцов трех размеров (длиной 1075, 465 и 215 мм), геометрия которых отвечала двумерному подобию, поскольку толщина образцов не менялась, а отношения длины образца и длины надреза к ширине оставались постоянными. Путем плоскостной локализации сигналов АЭ на более крупных образцах оценены размеры зоны локализации процесса разрушения на разных стадиях развития трещины и построена зависимость размера зоны от времени. На малых образцах размер зоны локализации определяли путем измерения коэффициента затухания ультразвука. С помощью анализа диаграмм нагружения, совмещенных с временными зависимостями параметров АЭ, установлено, что размер образца оказывает влияние на стадийность разрушения. Построены зависимости номинальной прочности, энергии разрушения,  $b_{АЭ}$ -параметра и суммарного числа сигналов АЭ от размера образцов. Установлено, что для образцов больших размеров размерный эффект связан со снижением номинального напряжения и накопленного числа сигналов акустической эмиссии, увеличением энергии разрушения и  $b_{АЭ}$ -параметра. Предполагается, что изменение характеристик АЭ с увеличением размера образца связано с уменьшением относительной доли структурной неоднородности (отношением среднего размера гранитного щебня к размеру образца) в образцах большего размера. Получены новые данные о влиянии размера образцов из бетона на акустические характеристики.

**Ключевые слова:** бетон; трехточечный изгиб; акустическая эмиссия; размерный эффект; ультразвуковое затухание; зона процесса.

## EFFECT OF THE SAMPLE SIZE ON THE MECHANICAL AND ACOUSTIC CHARACTERISTICS OF CONCRETE

© Lyudmila R. Botvina<sup>1\*</sup>, Alexander N. Shuvalov<sup>2</sup>, Marat R. Tyutin<sup>1</sup>,  
Tatyana B. Petersen<sup>3</sup>, Viktor P. Levin<sup>1</sup>, Maxim V. Fedorov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Baikov Institute of Metallurgy and Materials sciences of Russian Academy of Sciences, 49 Leninskiy prosp., Moscow, 119334, Russia; \*e-mail: botvina@imet.ac.ru

<sup>2</sup> Moscow State (National Research) University of Civil Engineering, Yaroslavl'skoe sh., 26, Moscow, 129337, Russia.

<sup>3</sup> LLC "Diapac", Gabrichевского ul., 5/1, Moscow, 125367, Russia.

*Received December 5, 2018. Revised February 12, 2019. Accepted June 27, 2019.*

One of the important features of the fracture of heterogeneous materials with a stress concentrator is the scale effect associated with the dependence of the nominal stress on the specimen size. This effect must be considered when studying the fracture process of concrete to improve the operation safety of concrete structures. The purpose of this work is to study the size effect of the specimens with a notch made of a concrete (class B25,  $R = 28$  MPa) on the strength characteristics and parameters of the acoustic emission

(AE) recorded in the process of fracture. Three-point bend tests with registration of AE signals were carried out using specimens of three sizes (1075, 465, and 215 mm long), their geometry corresponded to two-dimensional similarity, since the thickness of the specimens remained unchanged, and both length to width ratio for the specimen and notch remained constant. The size of the zone of fracture localization at different stages of crack development were estimated on the larger specimens using planar AE location and the time dependence of the zone size was plotted. The size of the localization zone of small specimens was determined by measuring the ultrasound attenuation coefficient. Analysis of the loading diagrams combined with the time dependences of the AE parameters revealed that the specimen size affects the fracture staging. The dependences of the rated strength, fracture energy,  $b_{AE}$ -parameter, and the total number of AE signals on the specimen size are plotted. It is shown that the size effect is associated with a decrease in the rated stress for the large-sized specimens and number of accumulated acoustic emission signals, as well as with an increase in the fracture energy and  $b_{AE}$ -parameter. It is assumed that change in the AE characteristics with increasing size of the specimen is attributed to a decrease in the relative fraction of structural heterogeneity (the ratio of the average size of granite aggregate to the specimen size) in large specimens. New data were obtained regarding the effect of the size of concrete specimens on the acoustic characteristics.

**Keywords:** concrete; three-point bending; acoustic emission; size effect; ultrasonic attenuation; process zone.

Разрушение квазихрупких материалов, типичным представителем которых является бетон, сопровождается стабильным ростом трещины вплоть до разрушения и развитием большой зоны локализации в устье надреза образца, приводящей к отклонению кривой номинальное напряжение — размер образца от степенной квадратичной зависимости, соответствующей соотношению линейной механики разрушения. Эта особенность квазихрупких материалов, являющаяся следствием гетерогенности их структуры, была обнаружена Р. Walsh [1] при испытании геометрически подобных образцов с надрезом из бетона. Z. Bazant [2 – 4] предложил соотношения для оценки номинального напряжения и энергии разрушения образцов с надрезом различного размера из квазихрупких материалов. Эти соотношения учитывали переход от гладких образцов, не проявляющих размерный эффект, к надрезанным образцам, при испытании которых этот эффект обнаруживался. К подобным соотношениям пришли и авторы работы [5]. Альтернативный подход, основанный на идее фракталов, разработали А. Carpinteri с коллегами [6, 7] в целях описания размерного эффекта и оценки номинального напряжения.

Параллельно с анализом размерного эффекта развивались исследования взаимосвязи характеристик разрушения квазихрупких материалов с физическими свойствами, в частности, с параметрами акустической эмиссии (АЭ) и ультразвуковыми параметрами. В качестве диагностического показателя акустической эмиссии при разрушении бетонов авторы [8 – 11] успешно использовали  $b_{AE}$ -параметр, характеризующий амплитудное распределение сигналов акустической эмиссии. Установлена корреляция динамики  $b_{AE}$ -параметра со стадийностью процесса разрушения при нагружении образцов, в частности, снижение данного параметра перед достижением

нагрузки, соответствующей пределу прочности материала.

Другим эффективным инструментом исследования взаимосвязи характеристик разрушения квазихрупких материалов с физическими свойствами, который использовали в данной работе, является ультразвуковой метод, позволяющий измерять скорость и коэффициент затухания ультразвуковых (УЗ) волн. В ряде работ [12] получена эмпирическая связь между прочностью бетона и скоростью распространения ультразвуковых волн: более высокая скорость ультразвука коррелирует с более высокой прочностью при прочих равных условиях. Однако для бетона, представляющего собой материал со сложной гетерогенной структурой, скорость распространения УЗ волн является менее чувствительной характеристикой к его внутренней структуре, чем коэффициент затухания продольной ультразвуковой волны.

Корреляционные связи между коэффициентом затухания ультразвуковых волн и механическими свойствами бетонов менее изучены и проведение исследований в этом направлении представляется важным.

Цель работы состояла в изучении размерного эффекта, прочностных и акустических свойств бетона, широко используемого в промышленности.

## Материал и методы исследования

Исследовали бетон класса В25 ( $\bar{R} = 28$  МПа) со средним размером структурных составляющих ( $d$ ) из гранитного щебня, равным 5 – 10 мм. Твердение бетона осуществлялось в естественных условиях при температуре 20 °С в течение 28 суток.

Для изучения влияния масштабного фактора на процесс разрушения бетона (по аналогии с работой [13]) испытывали малые, средние и боль-

шие образцы длиной ( $L$ ) 1075, 465 и 215 мм и шириной ( $D$ ) 40, 93 и 215 мм соответственно (рис. 1). Толщина ( $h$ ) всех образцов была одинаковой ( $h = 40$  мм), отношения длин  $L_1/L_2 = L_2/L_3 = 5$ , отношение длины к ширине  $L/D \approx 2,3$ , отношение длины надреза к ширине образцов  $l/D \approx 0,3$ . Поскольку толщина была постоянной, а изменялись длина и ширина образцов, можно считать, что геометрия образцов отвечала двумерному подобию. Для всех образцов бетона средний размер структурных неоднородностей  $d_{cp} = 7,5$  мм. Было испытано по три образца каждого размера.

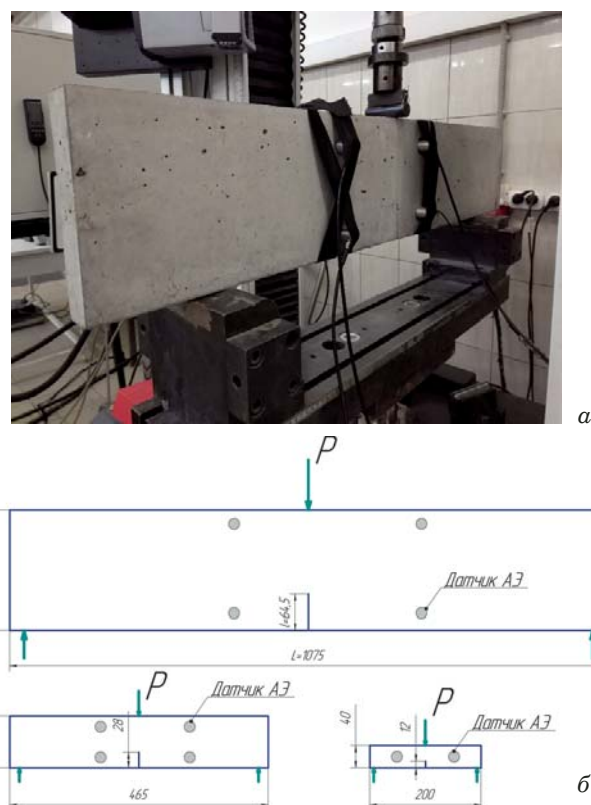
Испытания бетонных образцов на трехточечный изгиб (см. рис. 1) проводили на испытательной машине Instron 3382 (максимальная нагрузка 100 кН) со скоростью нагружения от 0,2 до 0,5 мм/мин. Одновременно в процессе нагружения регистрировали акустическую эмиссию (АЭ), используя многоканальную АЭ систему EXPRESS-8 производства МИСТРАС (США). Для фильтрации шумов от нагружающего устройства и электромагнитных (ЭМ) помех, а также идентификации различных классов источников АЭ параметров, регистрировали также оцифрованные формы сигналов. При этом частота дискретизации составляла 1 МГц, рабочий диапазон частот — 20 – 400 кГц, длина выборки формы сигнала — 2048 точек, амплитудный порог регистрации — 35 дБ. На предварительном этапе проведена калибровка АЭ системы с использованием в качестве источника звука имитатора Су – Нильсена. В результате оценены скорость и затухание звука в бетоне: средняя скорость составила 4,38 мм/мкс, кривая затухания звука, полученная вблизи источника, приведена на рис. 2.

Стадийность разрушения бетонных образцов изучали по данным акустической эмиссии, определяя АЭ характеристики потока сигналов на различных стадиях нагружения, в том числе суммарное число сигналов  $\Sigma N_{AE}(t)$ , активность акустической эмиссии  $\dot{N}_{AE}(t)$ , а также  $b_{AE}$ -параметр, отражающий долю высокоамплитудных сигналов и оцениваемый по соотношению [14]

$$20 \log N_{AE} = \text{const} - b_{AE} A_{(дБ)}. \quad (1)$$

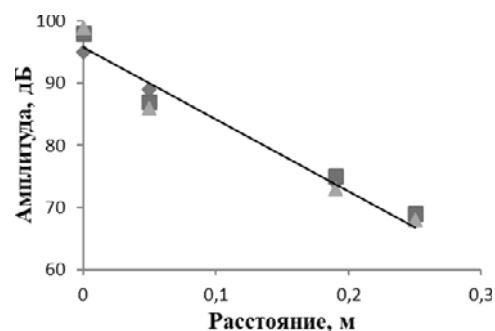
Для оценки размеров зон деформации в вершине надреза применяли локацию АЭ источников. При испытании малых образцов ( $L = 215$  мм) выполняли линейную локацию, а при испытании средних и больших образцов ( $L = 465$  и  $L = 1075$  мм) — плоскостную локацию с использованием четырех датчиков, установленных на одной стороне образца (см. рис. 1).

Для определения размеров зоны локализации разрушения (зоны процесса) в образце наименьшего размера применяли ультразвуковой



**Рис. 1.** Схема нагружения (а) и геометрия испытанных образцов с указанной расстановкой датчиков АЭ (б)

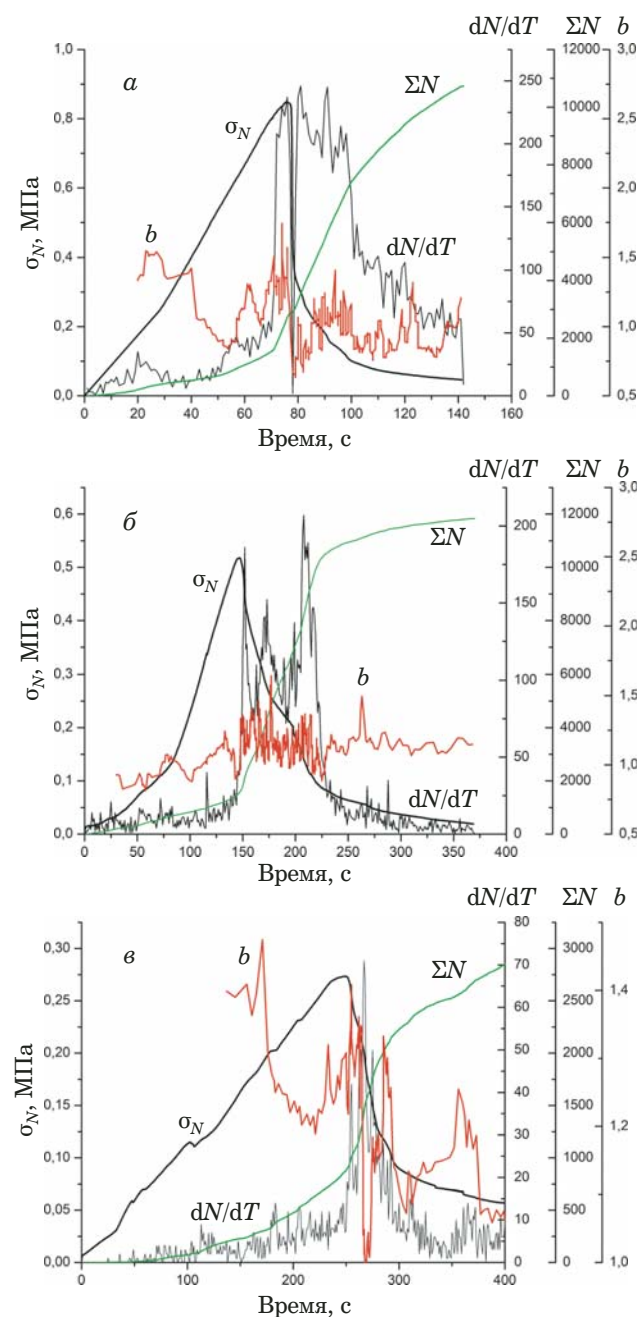
**Fig. 1.** The loading scheme (a) and geometry of tested samples with the indicated placement of the AE sensors (b)



**Рис. 2.** Амплитудная зависимость сигналов АЭ от расстояния до источника излучения звука — имитатора Су – Нильсена: экспериментальные точки соответствуют трем сериям измерений; коэффициент затухания, оцененный по углу наклона кривых, составил 0,12 дБ/мм

**Fig. 2.** Amplitude dependence of the AE signals on the distance to the Hsu – Nielsen source. Experimental points correspond to three series of measurements. The attenuation coefficient value estimated from the slope of the curves is 0.12 dB/mm

метод неразрушающего контроля [15]. Коэффициент затухания  $\alpha$  продольных ультразвуковых волн на частоте 2,25 МГц измеряли с помощью ультразвукового дефектоскопа Epoch-4. Диаметр преобразователя составлял 10 мм. Коэффициент



**Рис. 3.** Диаграммы деформирования и временные зависимости показателей акустической эмиссии: активности ( $N_{AE}$ ), суммарного числа сигналов ( $\Sigma N_{AE}$ ) и  $b_{AE}$ -параметра при испытании образцов из бетона трех размеров:  $40 \times 200$  мм (а),  $93 \times 465$  мм (б) и  $215 \times 1075$  мм (в)

**Fig. 3.** Deformation diagrams and time dependences of the acoustic emission parameters: intensity ( $N_{AE}$ ), total number of signals ( $\Sigma N_{AE}$ ) and  $b_{AE}$ -parameter upon testing concrete specimens of three sizes:  $40 \times 200$  mm (a),  $93 \times 465$  mm (b),  $215 \times 1075$  mm (c)

затухания ультразвуковых волн определяли по формуле

$$\alpha = \frac{1}{2h} \ln \frac{A_{i+1}}{A_i},$$

где  $A_i$  и  $A_{i+1}$  — амплитуды АЭ сигналов.

Номинальную прочность ( $\sigma_{Nu}$ ) оценивали по максимальной нагрузке ( $P_u$ ), зафиксированной при разрушении образцов [16]:

$$\sigma_{Nu} = C_N \frac{P_u}{hD}, \quad (2)$$

где  $C_N$  — коэффициент, учитывающий форму образца и в нашем случае принятый равным единице.

Работу разрушения ( $W_F$ ) определяли по площади под диаграммой нагружения образца в координатах нагрузка — перемещение, энергию разрушения ( $G_F$ ) — по соотношению [17]

$$G_F = \frac{W_F}{hD(1 - \beta_0)}, \quad (3)$$

где  $\beta_0$  — относительная длина надреза, равная отношению длины надреза к ширине образца ( $l/D$ ).

## Результаты испытаний

В таблице и на рис. 3 представлены механические и акустические характеристики бетона, оцененные при испытании образцов различной длины и ширины. При испытании бетона, как и любых других гетерогенных материалов, наблюдался существенный разброс экспериментальных данных. Поэтому в таблице представлены средние значения оцененных характеристик, а на рис. 3 — типичные диаграммы деформирования и изменения показателей акустической эмиссии. Из этих данных следует, что хотя номинальная прочность повышается с уменьшением размера образца, работа разрушения, оцененная при испытании малого образца, намного ниже полученной для образцов больших размеров. Это связано с тем, что при увеличении размера образца площадь под кривой нагружения растет, что, в свою очередь, является следствием различия в кинети-

Механические и акустические характеристики бетона, оцененные при испытании образцов различной длины и ширины  
Mechanical and acoustic characteristics of concrete assessed by testing specimens of different lengths and widths

| Ширина образца $D$ , мм | $P_u$ , кН | $G_F$ , Н/м | $\sigma_{Nu}$ , МПа | $b_{AE}$ | $\Sigma N_{AE}$ | $d_{cp}/D$ |
|-------------------------|------------|-------------|---------------------|----------|-----------------|------------|
| 40                      | 0,45       | 170         | 0,85                | 1,06     | 10 383          | 0,19       |
| 93                      | 0,70       | 221         | 0,49                | 1,27     | 9771            | 0,08       |
| 215                     | 0,48       | 222         | 0,34                | 1,44     | 4036            | 0,03       |

ке зарождения и роста магистральной трещины в образцах трех размеров.

Изучение временных зависимостей показателей акустической эмиссии испытанных образцов (см. рис. 3) позволило обнаружить следующие особенности.

1. При испытании малых образцов пик активности АЭ соответствует максимальной нагрузке ( $P_{\max}$ ). Дальнейшее нагружение приводит к снижению активности. Следующий пик соответствует нагрузке, составляющей  $\sim 50\% P_{\max}$ . Наблюдаемые пики соответствуют двум точкам перелома на временной зависимости суммарного числа сигналов акустической эмиссии.

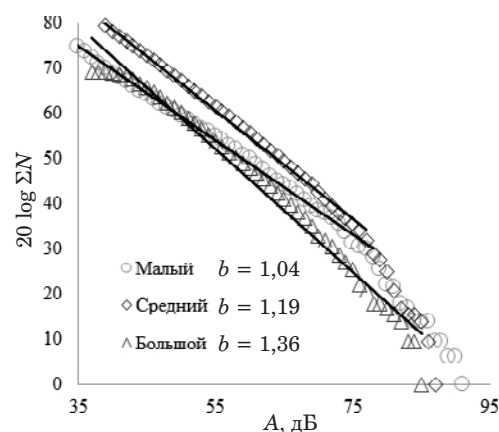
2. При испытании образцов средней толщины пики активности и точки перелома на временных зависимостях акустических параметров смещены вправо от максимальной нагрузки.

3. При испытании больших образцов второй пик становится много меньше или исчезает совсем, а суммарное число сигналов АЭ, соответствующее первому перелому на временной зависимости накопленного числа сигналов, становится значительно больше, чем при испытании образцов других размеров.

4. Наблюдается повышение накопленного числа сигналов акустической эмиссии с уменьшением размера образца.

5. Временные зависимости  $b_{\text{АЭ}}$ -параметра имеют немонотонный характер, но максимальной нагрузке чаще всего предшествует его снижение, что подтверждает возможность использования этого параметра при прогнозировании разрушения.

Результаты оценки  $b_{\text{АЭ}}$ -параметра представлены также в таблице и на рис. 4, где показаны амплитудные распределения сигналов АЭ, описываемые степенными соотношениями с показателями, равными  $b_{\text{АЭ}}$ -параметрам. Из представленных данных следует, что указанный пара-



**Рис. 4.** Амплитудные зависимости накопленного числа сигналов акустической эмиссии и значения  $b_{\text{АЭ}}$ -параметра, оцененные для образцов разного размера

**Fig. 4.** Amplitude dependences of the accumulated number of acoustic emission signals and  $b_{\text{AE}}$ -values estimated for the specimens of different sizes

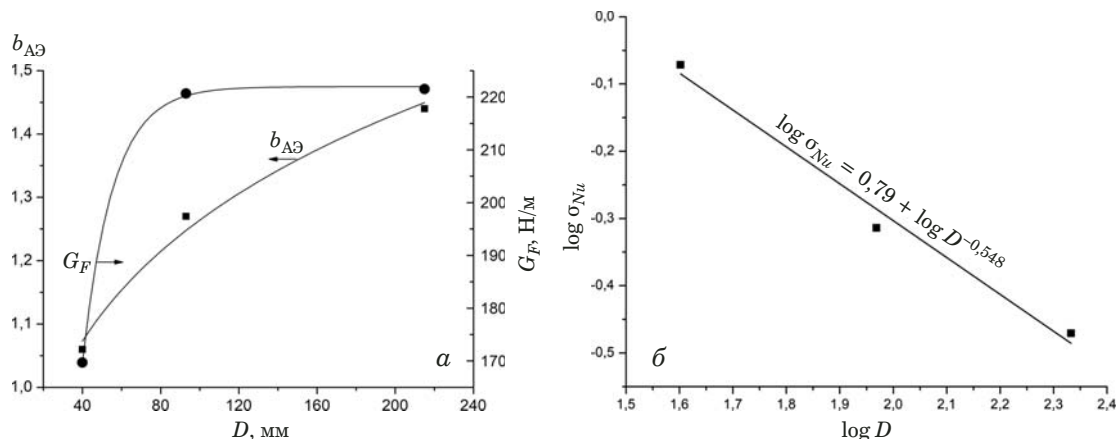
метр возрастает с увеличением размера образца и его зависимость от ширины образца  $D$  выражается степенным соотношением с показателем  $\sim 0,18$  ( $R^2 = 0,99$ ) (рис. 5):

$$b_{\text{АЭ}} = 0,5D^{0,18}.$$

Зависимость накопленного числа акустических сигналов  $\Sigma N_{\text{АЭ}}$  также описывается степенной зависимостью с показателем  $\sim -0,55$  ( $R^2 = 0,99$ ):

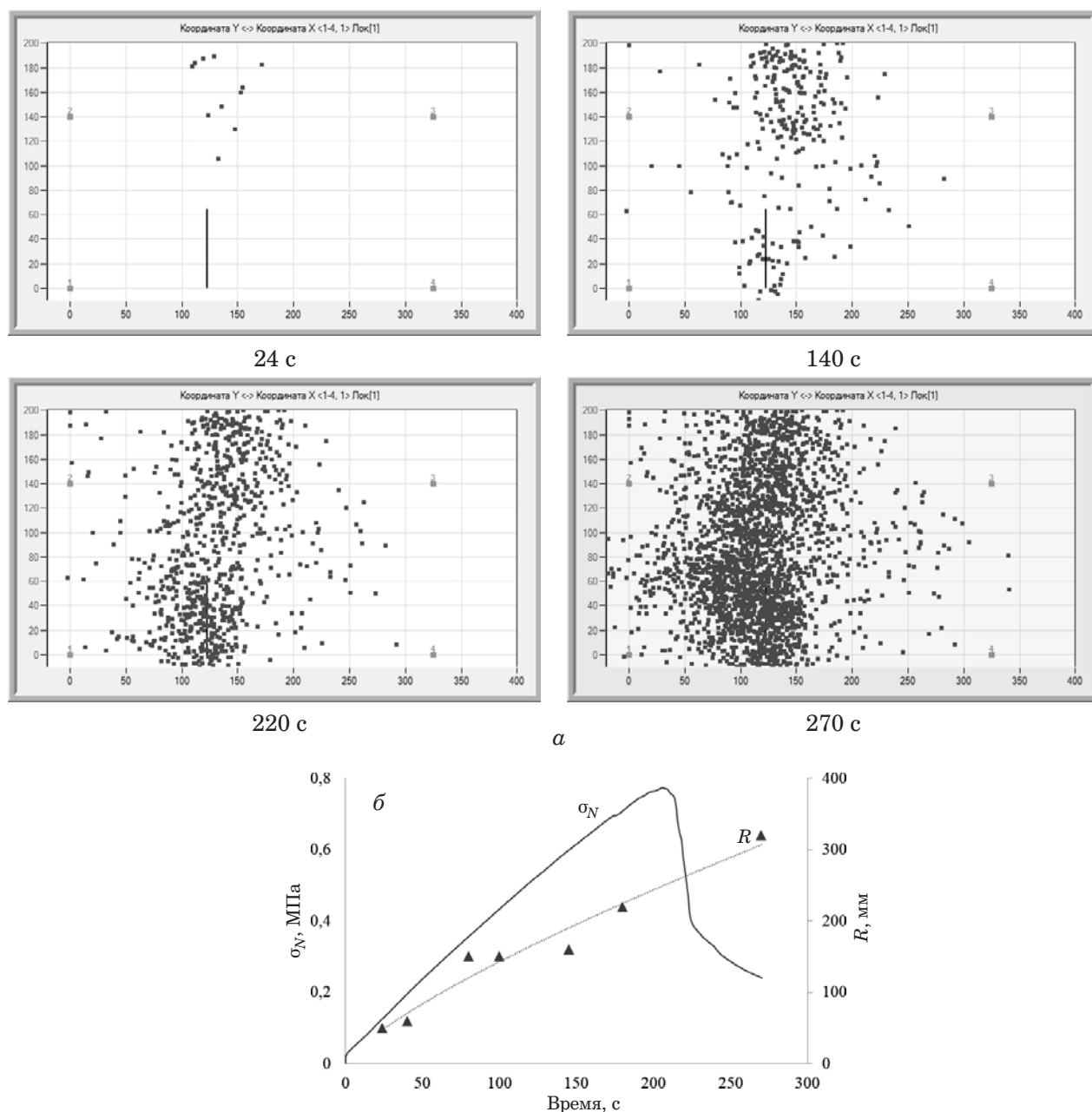
$$\Sigma N_{\text{АЭ}} = 6,2D^{-0,55}.$$

Возникает вопрос, какова причина снижения накопленного числа акустических сигналов и повышения  $b_{\text{АЭ}}$ -параметра АЭ с увеличением размера образца? Возможно, ответ на этот вопрос следует искать в структуре исследуемого бетона, вернее в изменении относительной доли структурной неоднородности ( $d_{\text{ср}}/D$ ), которая увеличи-



**Рис. 5.** Зависимости  $b_{\text{АЭ}}$ -параметра, энергии разрушения  $G_F$  (а) и номинальной прочности  $\sigma_{Nu}$  (б) от размера образца  $D$

**Fig. 5.** The dependences of the  $b_{\text{AE}}$ -parameter, fracture energy  $G_F$  (a) and rated strength  $\sigma_{Nu}$  (b) on the specimen size  $D$



**Рис. 6.** Результаты локации АЭ сигналов (а) и временные зависимости номинального напряжения и размера зоны локализации разрушения  $R$  (б) в образце наибольшего размера ( $D = 1075$  мм)

**Fig. 6.** The results of the AE signal location (a) and the time dependences of the rated stress and size of the zone of fracture localization  $R$  (b) in the largest sample ( $D = 1075$  mm)

вается с уменьшением размеров образца. Согласно данным, представленным в таблице, число сигналов АЭ растет, а  $b_{\text{АЭ}}$ -параметр снижается с увеличением относительной доли структурных неоднородностей.

Увеличение ширины образца, как показано на рис. 5, а, приводит к росту энергии разрушения  $G_f$ , но снижению номинального напряжения  $\sigma_{Nu}$  (см. рис. 5, б), оцененных по формулам (2) и (3). Угол наклона зависимости  $\log \sigma_{Nu} - \log D$  составляет 0,54, что близко к значению этого пока-

зателя, равного 0,5, согласно линейной механике разрушения.

Таким образом, при испытании образцов трех размеров выявлен масштабный эффект, связанный с увеличением энергии разрушения и снижением номинальной прочности при увеличении размеров образца, что согласуется с данными работ [5, 18]. Установлено, что с увеличением размера образца акустические свойства бетона изменяются — повышается  $b_{\text{АЭ}}$ -параметр и снижается  $\Sigma N_{\text{АЭ}}$ .

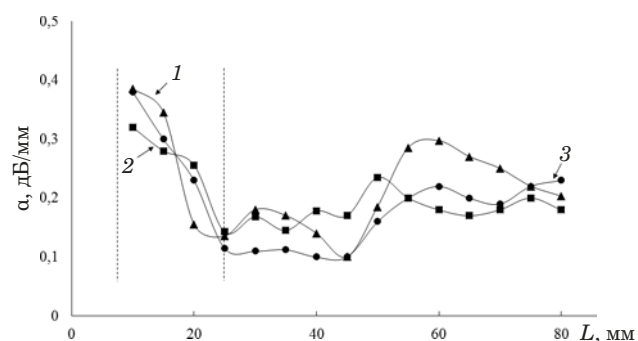
Результаты локализации сигналов АЭ на различных стадиях нагружения и зависимости размера зоны локализации разрушения от времени представлены на рис. 6. Видно, что размер зоны локализации разрушения монотонно возрастает по степенному закону, достигая максимального значения при окончательном разрушении образца (см. рис. 6, б).

На образцах меньшего размера ( $40 \times 200$  мм) проведение локализации сигналов АЭ было затруднено из-за близких размеров образца и датчиков АЭ. Поэтому для определения размеров зоны локализации разрушения на малых образцах измеряли коэффициент затухания продольной ультразвуковой волны ( $\alpha$ ) на частоте 2,25 МГц. Из полученных результатов следует, что при увеличении расстояния от излома образца коэффициент затухания  $\alpha$  уменьшается на участке протяженностью 10 – 30 мм почти в четыре раза (рис. 7). Подобное поведение зависимости  $\alpha = f(L)$  характерно для металлических материалов и обусловлено уменьшением поврежденности материала с увеличением расстояния  $L$  от излома образца, что, очевидно, имеет место и в случае образца из бетона. Размер зоны локализации процесса разрушения составляет  $\sim 20$  мм. На следующем участке (протяженностью 25 – 45 мм) значения коэффициента затухания  $\alpha$  остаются практически постоянными и минимальными, а далее снова возрастают (см. рис. 7).

Повышение коэффициента затухания с увеличением расстояния от излома, особенно заметное вдоль направления 3, может быть вызвано неоднородностью структуры бетона по длине образца [15].

Для неповрежденной зоны образца значения коэффициентов затухания, полученные методом АЭ (см. рис. 2) и ультразвуковым методом (см. рис. 7), оказались близкими ( $\sim 0,12$  дБ/мм), несмотря на различные диапазоны измерений — 20 – 400 кГц и 2,25 МГц соответственно.

Обнаруженный при испытании бетонных образцов размерный эффект в основном согласуется с данными работ [5, 18]. Однако, как показано выше, проведенное исследование показало влияние размера образцов и на акустические свойства бетона, обусловленное, вероятно, структурой бетона. Подтверждение наблюдаемого роста числа сигналов АЭ с увеличением относительной доли структурных неоднородностей можно найти в работах [9, 19]. Так, авторы [9] обнаружили, что число и амплитуда (энергия) сигналов акустической эмиссии в композиционном материале, содержащем моноразмерные стеклянные частицы, в несколько раз выше, чем в цементной пасте, не содержащей частиц стекла. По мнению авторов, причиной увеличения числа сигналов АЭ могли служить микроструктурные препятствия в виде



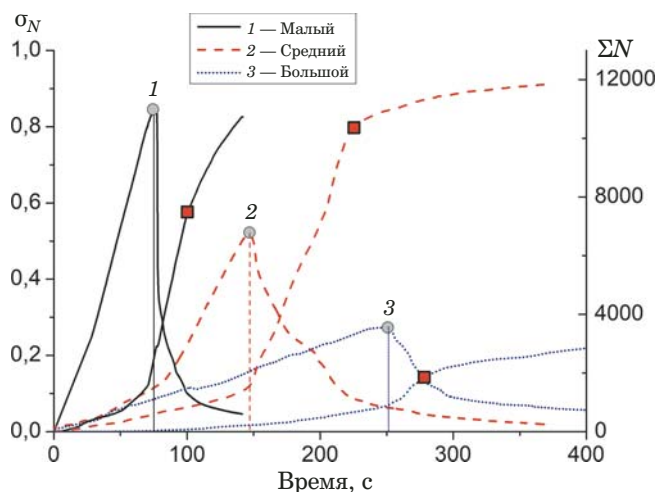
**Рис. 7.** Зависимости изменения коэффициента затухания  $\alpha$  продольной ультразвуковой волны от расстояния  $L$  от излома образца размером  $40 \times 200$  мм, полученные по данным измерений вдоль трех горизонтальных направлений (1, 2, 3) на боковой поверхности образца: штриховые линии — границы зоны локализации процесса разрушения (зоны процесса)

**Fig. 7.** The dependences of changes in the attenuation coefficient  $\alpha$  of a longitudinal ultrasonic wave on the distance  $L$  from the specimen fracture obtained from measurements along three horizontal directions (1, 2, 3) on the lateral surface of the specimen ( $40 \times 200$  mm). Dashed lines mark the boundaries of the fracture zone

стеклянных сфер, которые, кроме того, вызывали образование многих мелких трещин. Согласно [19], размер наполнителя в высокопрочном бетоне является важным фактором, определяющим характеристики разрушения, в частности, энергию разрушения и трещиностойкость, которые возрастают с увеличением размера наполнителя, а также вид и характерную длину трещины.

Роль наполнителя продемонстрирована и в работе [20], где показано влияние процентного содержания резиновой крошки в бетоне на временные зависимости нагрузки сжатия, акустической активности и пороговые значения кумулятивного числа сигналов АЭ. Авторы [20] обнаружили, что первый перелом на кривых кумулятивного числа сигналов АЭ, связанный с резким увеличением числа сигналов, соответствует максимальной нагрузке на диаграмме нагружения, причем с увеличением содержания наполнителя кривые кумулятивного числа сигналов смещаются вправо по временной оси и их наклон уменьшается. Подобный эффект наблюдался и в наших экспериментах, но был обусловлен изменением размера образца.

Так, из рис. 8 следует, что при увеличении размера образцов кривые суммарного числа сигналов смещаются вправо по оси времени, причем, как и в [20], первый перелом на кривых появляется при нагрузке, близкой к максимальной (обозначена кружком на рис. 8). Суммарное число сигналов, соответствующее как первому, так и второму перелому (обозначен квадратом на рис. 8) и наклон ( $m$ ) среднего участка этих кривых ( $m$  равно 209,5, 121,6, 43,5 для малого, сред-



**Рис. 8.** Диаграммы деформирования и соответствующие им временные зависимости накопленного числа сигналов акустической эмиссии ( $\Sigma N$ ) для образцов трех размеров

**Fig. 8.** Fracture diagrams and corresponding time dependences of the accumulated number of acoustic emission signals ( $\Sigma N$ ) for the specimens of three sizes

него и большого образцов соответственно) снижаются с увеличением размера образца.

В отличие от данных, представленных в [20, 21], на кривых числа сигналов обнаруживаются два пика активности (см. рис. 3), появление которых может быть связано с отличием схемы нагружения: сжатием в [20], растяжением [21] и трехточечным изгибом при испытании бетонных образцов. В последнем случае в силу неоднородности нагружения по сечению образца рост трещины, наблюдаемой при лоцировании сигналов АЭ (см рис. 6), начинается от надреза, затем несколько замедляется в области нейтральной оси образца и далее продолжается до полного разрушения.

Структурные неоднородности бетона оказывают влияние и на скорость распространения ультразвуковой волны [22 – 24]. Результаты, полученные в данной работе, свидетельствуют о достаточно сложном характере изменения коэффициента затухания ультразвука  $\alpha$  в зависимости от расстояния от излома образца, что обусловлено, вероятно, неоднородностью структуры образца.

## Выводы

Показано, что размерный эффект при испытании на трехточечный изгиб образцов бетона класса B25 ( $\bar{R} = 28$  МПа) связан со снижением для образцов больших размеров номинального напряжения и накопленного числа сигналов акустической эмиссии, увеличением энергии разрушения и  $b_{\text{АЭ}}$ -параметра. Изменение акустических показателей коррелирует с изменением относительной доли неоднородностей в структуре бетона, меняющейся с увеличением размера образца.

В условиях сильно зашумленного ультразвукового сигнала, когда измерение скорости распространения ультразвуковых волн, обычно используемое для оценки прочности бетона, затруднительно или невозможно, измерение коэффициента затухания  $\alpha$  ультразвуковой волны, по всей видимости, позволяет оценить размеры зон локализации процесса разрушения в образцах из бетона.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-58-48008 ИНД\_оми.

## ЛИТЕРАТУРА

- Walsh P. F. Crack initiation in plain concrete / Magazine of Concrete Research. 1976. Vol. 28. N 94. P 37 – 41.
- Bažant Z. P. Size effect in blunt fracture: concrete, rock, metal / Journal of Engineering Mechanics. 1984. Vol. 110. N 4. P 518 – 535.
- Bažant Z. P. Scaling of quasibrittle fracture: asymptotic analysis / International Journal of Fracture. 1997. Vol. 83. N 1. P. 19.
- Bažant Z. P., Ozbolt J., Eligehausen R. Fracture size effect: review of evidence for concrete structures / Journal of structural engineering. 1994. Vol. 120. N 8. P 2377 – 2398.
- Hu X., Wittmann F. Size effect on toughness induced by crack close to free surface / Engineering fracture mechanics. 2000. Vol. 65. N 2 – 3. P 209 – 221.
- Carpinteri A., Chiaia B., Ferro G. Size effects on nominal tensile strength of concrete structures: multifractality of material ligaments and dimensional transition from order to disorder / Materials and Structures. 1995. Vol. 28. N 6. P 311.
- Carpinteri A., Chiaia B. Power scaling laws and dimensional transitions in solid mechanics / Chaos, Solitons & Fractals. 1996. Vol. 7. N 9. P 1343 – 1364.
- Shiotani T. Application of the AE Improved b-Value to Quantitative Evaluation of Fracture Process in Concrete-Materials / Journal of acoustic emission. 2001. Vol. 19. P 118 – 133.
- Shiotani T., Bisschop J., Van Mier J. G. M. Temporal and spatial development of drying shrinkage cracking in cement-based materials / Engineering Fracture Mechanics. 2003. Vol. 70. N12. P 1509 – 1525.
- Carpinteri A., Lacidogna G., Niccolini G. Damage analysis of reinforced concrete buildings by the acoustic emission technique / Structural Control and Health Monitoring. 2011. Vol. 18. N 6. P 660 – 673.
- Carpinteri A., Grazzini A., Lacidogna G., and Manuello A. Durability evaluation of reinforced masonry by fatigue tests and acoustic emission technique / Structural Control and Health Monitoring. 2014. Vol. 21. N 6. P 950 – 961.
- Бриганти М., Сумбатян М. А. Акустические методы в неразрушающем контроле бетона: обзор зарубежных публикаций в области экспериментальных исследований / Дефектоскопия. 2013. № 2. С. 52 – 67.
- Kirane K., Bažant Z. P. Size effect in Paris law and fatigue lifetimes for quasibrittle materials: Modified theory, experiments and micro-modeling / International Journal of Fatigue. 2016. Vol. 83. P 209 – 220.
- Ботвина Л. Р., Петерсен Т. Б., Тютин М. Р. Оценка и анализ  $b$ -параметра акустической эмиссии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 3. С. 43 – 50.

15. **Ермолов И. Н., Ланге Ю. В.** Неразрушающий контроль: Справочник в 7-ми томах. Т. 3. Ультразвуковой контроль. — М.: Машиностроение. 2004. — 864 с.
16. **Bažant Z. P.** Scaling laws in mechanics of failure / *Journal of Engineering Mechanics*. 1993. Vol. 119. N 9. P. 1828 – 1844.
17. **RILEM TC.FMC 1.** Determination of the fracture energy of mortar and concrete by means of three-point bend tests on notched beams / *RILEM Recommendations for the Testing and Use of Constructions Materials*. — E & FN SPON, 1994. P. 99 – 101.
18. **Hoover C. G., Bažant Z. P.** Comprehensive concrete fracture tests: size effects of types 1 & 2, crack length effect and post-peak / *Engineering Fracture Mechanics*. 2013. Vol. 110. P. 281 – 289.
19. **Nimbolkar P. V., Shete M.** Effect of aggregate size on fracture parameters of high strength concrete / 14<sup>th</sup> International Conference on Fracture (ICF 14) June 18 – 23, 2017, Rhodes, Greece.
20. **Xu J., Fu Z., Han Q., Lacidogna G., and Carpinteri A.** Micro-cracking monitoring and fracture evaluation for crumb rubber concrete based on acoustic emission techniques / *Structural Health Monitoring*. 2018. Vol. 17. N 4. P. 946 – 958.
21. **Ботвина Л. Р., Петерсен Т. Б., Тютин М. Р.** Акустическое затишение как диагностический признак предразрушения / *ДАН*. 2018. Т. 479. № 5. С. 514 – 518.
22. **Качанов В., Соколов И. В., Авраменко С. Л.** Проблемы акустического контроля крупногабаритных строительных конструкций из бетона / *Дефектоскопия*. 2008. № 12. С. 12 – 22.
23. **Бриганте М., Сумбатян М. А.** Акустические методы в неразрушающем контроле бетона: обзор зарубежных публикаций в области теоретических исследований / *Дефектоскопия*. 2013. № 4. С. 3 – 16.
24. **Авраменко С. Л.** Корреляционный метод определения скорости распространения акустической волны в крупногабаритных компактных изделиях из бетона / *Дефектоскопия*. 2009. № 1. С. 54 – 67.
8. **Shiotani T.** Application of the AE Improved *b*-Value to Quantitative Evaluation of Fracture Process in Concrete-Materials / *Journal of acoustic emission*. 2001. Vol. 19. P. 118 – 133.
9. **Shiotani T., Bisschop J., Van Mier J. G. M.** Temporal and spatial development of drying shrinkage cracking in cement-based materials / *Engineering Fracture Mechanics*. 2003. Vol. 70. N12. P. 1509 – 1525.
10. **Carpinteri A., Lacidogna G., Niccolini G.** Damage analysis of reinforced concrete buildings by the acoustic emission technique / *Structural Control and Health Monitoring*. 2011. Vol. 18. N 6. P. 660 – 673.
11. **Carpinteri A., Grazzini A., Lacidogna G., and Manuello A.** Durability evaluation of reinforced masonry by fatigue tests and acoustic emission technique / *Structural Control and Health Monitoring*. 2014. Vol. 21. N 6. P. 950 – 961.
12. **Brigante M., Sumbatyan M. A.** Acoustic methods for the nondestructive testing of concrete: A review of foreign publications in the experimental field / *Russian Journal of Nondestructive Testing*. 2013. Vol. 49. N 2. P. 100 – 111.
13. **Kirane K., Bažant Z. P.** Size effect in Paris law and fatigue lifetimes for quasibrittle materials: Modified theory, experiments and micro-modeling / *International Journal of Fatigue*. 2016. Vol. 83. P. 209 – 220.
14. **Botvina L. R., Petersen T. B., Tiutin M. R.** Assessment and Analysis of *b*-Parameter of Acoustic Emission / *Zavod. Lab. Diagn. Mater*. 2011. Vol. 77. N 3. P. 43 – 50 [in Russian].
15. **Ermolov I. N., Lange Iu. V.** Non-Destructive Testing: A Handbook in 7 Volumes. Volume 3. Ultrasonic testing. — Moscow: Mashinostroenie. 2004. — 864 p. [in Russian].
16. **Bažant Z. P.** Scaling laws in mechanics of failure / *Journal of Engineering Mechanics*. 1993. Vol. 119. N 9. P. 1828 – 1844.
17. **RILEM TC.FMC 1.** Determination of the fracture energy of mortar and concrete by means of three-point bend tests on notched beams / *RILEM Recommendations for the Testing and Use of Constructions Materials*. — E & FN SPON, 1994. P. 99 – 101.
18. **Hoover C. G., Bažant Z. P.** Comprehensive concrete fracture tests: size effects of types 1 & 2, crack length effect and postpeak / *Engineering Fracture Mechanics*. 2013. Vol. 110. P. 281 – 289.
19. **Nimbolkar P. V., Shete M.** Effect of aggregate size on fracture parameters of high strength concrete / 14<sup>th</sup> International Conference on Fracture (ICF 14) June 18 – 23, 2017, Rhodes, Greece.
20. **Xu J., Fu Z., Han Q., Lacidogna G., and Carpinteri A.** Micro-cracking monitoring and fracture evaluation for crumb rubber concrete based on acoustic emission techniques / *Structural Health Monitoring*. 2018. Vol. 17. N 4. P. 946 – 958.
21. **Botvina L. R., Petersen T. B., Tyutin M. R.** The Acoustic Gap as a Diagnostic Sign of Prefailure / *Dokl. RAN. Ser. Fiz*. 2018. Vol. 63. N 4. P. 174 – 177 [in Russian].
22. **Kachanov V. K., Sokolov I. V., Avramenko S. L.** The problems of acoustic inspection of large-size concrete building structures / *Defektoskopiya*. 2008. N 12. P. 12 – 22 [in Russian].
23. **Brigante M., Sumbatyan M. A.** Acoustic methods in nondestructive testing of concrete: Review of foreign publications in the field of theoretical studies / *Russian Journal of Nondestructive Testing*. 2013. Vol. 49. N 4. P. 185 – 195.
24. **Avramenko S. L.** A correlation method for determining the propagation velocity of an acoustic wave in large-size compact concrete articles / *Russian Journal of Nondestructive Testing*. 2009. Vol. 45. N 1. P. 40 – 49.

## REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-10-64-69>

## МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ НА РАСТЯЖЕНИЕ ГИДРАТИРОВАННЫХ ГЕЛЬ-ПЛЕНОК БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© Дмитрий Сергеевич Голубев<sup>1,2</sup>, Николай Валерьевич Бычин<sup>1</sup>,  
Вера Владимировна Будаева<sup>1\*</sup>, Екатерина Анатольевна Скиба<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, д. 1; e-mail: [ipcet@mail.ru](mailto:ipcet@mail.ru), [budaeva@ipcet.ru](mailto:budaeva@ipcet.ru)

<sup>2</sup> Бийский технологический институт (филиал) «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова», Россия, 659305, г. Бийск, ул. имени Героя Советского Союза Трофимова, д. 27.

*Статья поступила 25 марта 2019 г. Поступила после доработки 31 мая 2019 г.  
Принята к публикации 24 июня 2019 г.*

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам и биосовместимости бактериальная целлюлоза имеет множество применений. Во многих случаях использования бактериальной целлюлозы важно знать ее механические характеристики: модуль Юнга, прочность при разрыве, относительное удлинение при максимальной нагрузке. Разнообразие методик не позволяет сравнить полученные разными исследователями результаты термомеханического анализа бактериальной целлюлозы. Однако существующие стандарты определения механических характеристик не предназначены для высокогидратированных образцов и не учитывают условия их применения. Цель работы — разработка методики испытаний на растяжение гидратированных гель-пленок бактериальной целлюлозы и сравнение показателя их относительного удлинения при исследовании на воздухе и в водной среде. Образцы для исследования получали на синтетической питательной среде, в качестве продуцента использовали симбиотическую культуру *Medusomyces gisevii* Sa-12. Физико-механический анализ проводили на термомеханическом анализаторе ТМА-60. В ходе исследования подбирали такую скорость нагружения, при которой не происходило высушивание образца при испытаниях на воздухе. Микрофибрилярную структуру образцов бактериальной целлюлозы исследовали до и после растяжения методом растровой электронной микроскопии (JSM-840). Результаты исследований показали, что при различных скоростях нагружения прочность на разрыв различается в 16 раз, модуль Юнга — в 1,3 раза, а относительное удлинение при максимальной нагрузке — в 1,5 раза. Максимальное относительное удлинение гидратированной бактериальной целлюлозы в водной среде составило 51,4 %, что в 3,1 раза больше, чем при растяжении образца на воздухе. Рекомендованная скорость нагружения составила 20 г/мин. В процессе растяжения изменяется структура бактериальной целлюлозы: после испытаний волокна бактериальной целлюлозы выстраиваются вдоль вектора нагружения. Структурированная таким образом бактериальная целлюлоза приобретает анизотропные свойства.

**Ключевые слова:** гидратированная бактериальная целлюлоза; *Medusomyces gisevii*; механические характеристики; модуль Юнга; термомеханический анализ; относительное удлинение; растровая электронная микроскопия.

## TENSILE TEST FOR HYDRATED GEL-FILMS OF BACTERIAL CELLULOSE

© Dmitrii S. Golubev<sup>1,2</sup>, Nikolai V. Bychin<sup>1</sup>, Vera V. Budaeva<sup>1\*</sup>, Ekaterina A. Skiba<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. Sotsialisticheskaya 1, Biisk, 659322, Russia; \*e-mail: [ipcet@mail.ru](mailto:ipcet@mail.ru), [budaeva@ipcet.ru](mailto:budaeva@ipcet.ru)

<sup>2</sup> Biisk Technological Institute, Polzunov Altai State Technical University, ul. Imeni Geroya Sovetskogo Soyuza Trofimova, 27, Biisk, 659305, Russia.

*Received March 25, 2019. Revised May 31, 2019. Accepted June 24, 2019.*

Bacterial cellulose (BC) finds multiple applications due to unique physicochemical properties and biocompatibility. The mechanical characteristics of hydrated BC such as Young modulus, tear strength, and tensile elongation under maximum load are crucial in some instances. The diversity of test methods does not allow correct comparison of the results of BC thermomechanical analysis (TMA) obtained by different researchers. However, current standards for determination of the mechanical characteristics are not intended for highly hydrated samples and do not take into account conditions for their use. The goal of the study is to develop a tensile test method for hydrated gel films of bacterial cellulose and to compare their relative elongation when tested in air and in an aqueous medium. Test samples were produced in a

synthetic nutrient broth using *Medusomyces gisevii* Sa-12 symbiont. Physico-mechanical analysis was performed on a TMA-60 thermomechanical analyzer. The loading rate was selected proceeding from the requirement that the specimen will not dry out when tested in air. The microfibrillar structure of BC samples was studied before and after stretching using scanning electron microscope (JSM-840). The results showed that at different loading rate, tensile strength varies by a factor of 16, Young's modulus, and elongation at maximum load by a factor of 1.3 and 1.5, respectively. The maximum tensile elongation of hydrated BC in an aqueous medium (51.4%) is 3.1 times larger compared to that determined for the test specimen tested in air. The recommended loading rate is 20 g/min. The BC structure changes during tension: after testing the BC fibers line up along the load vector and thus structured bacterial cellulose acquires the anisotropic properties.

**Keywords:** hydrated bacterial cellulose; *Medusomyces gisevii*; mechanical behavior; Young modulus; thermomechanical analysis; tensile elongation; scanning electron microscopy (SEM).

## Введение

Целлюлоза — самый распространенный биополимер на Земле, прирост его массы составляет около 180 млрд т в год. Этот биополимер представляет собой линейный полисахарид, состоящий из остатков  $\beta$ -1,4-глюкозы. Продуцируется он широким кругом организмов, включая растения, водоросли и бактерии [1, с. 3382]. Наиболее распространенным источником целлюлозы являются растения, однако они содержат такие трудно отделяемые примеси, как гемицеллюлозы и лигнин. Наибольший интерес в последние годы привлекает бактериальная целлюлоза (БЦ) благодаря своим уникальным свойствам: отсутствию нецеллюлозных компонентов, высокой кристалличности, биосовместимости, а также высоким значениям механических характеристик, обусловленных наноструктурой, которая представляет собой случайную трехмерную сеть волокон, состоящих из наноразмерных фибрилл, переплетающихся в ленты диаметром 30 – 50 нм и длиной 1 – 9 микрометров [2, с. 510].

Механические характеристики БЦ чрезвычайно важны, поскольку ее используют при изготовлении перевязочных материалов [3, с. 55], искусственных сосудов [4, с. 2], биологически разлагаемой упаковки для пищевых продуктов, электроакустических преобразователей [5, с. 1189]. Для некоторых приложений требуется не просто предельная прочность, а соответствие механических характеристик заданному диапазону. Например, при применении БЦ в качестве подложки для регенерации костной ткани необходимо соответствие ее свойств замещаемому объекту [6, с. 36], что требует высокой точности измерений. Во многих приложениях БЦ используют в качестве гель-пленок не только на воздухе, но и в водной среде (например, раневые покрытия). А механические свойства гель-пленок БЦ и высушенной БЦ принципиально отличаются, поэтому для получения требуемой точности измерений необходимо на протяжении всего исследования поддерживать пленки в гидратированном состоянии. Существующие стандарты испытания на растяжение не предназначены для

высокогидратированных образцов и не учитывают условия будущего применения. Из литературных источников следует, что разброс данных по механическим характеристикам гель-пленок БЦ велик, что, вероятно, связано не только с разницей в свойствах образцов БЦ, полученных в различных условиях, но и с отсутствием общих стандартов проведения испытаний. Отсюда возникла задача разработки методики исследования механических свойств БЦ, адаптированной под ее уникальные характеристики и условия применения.

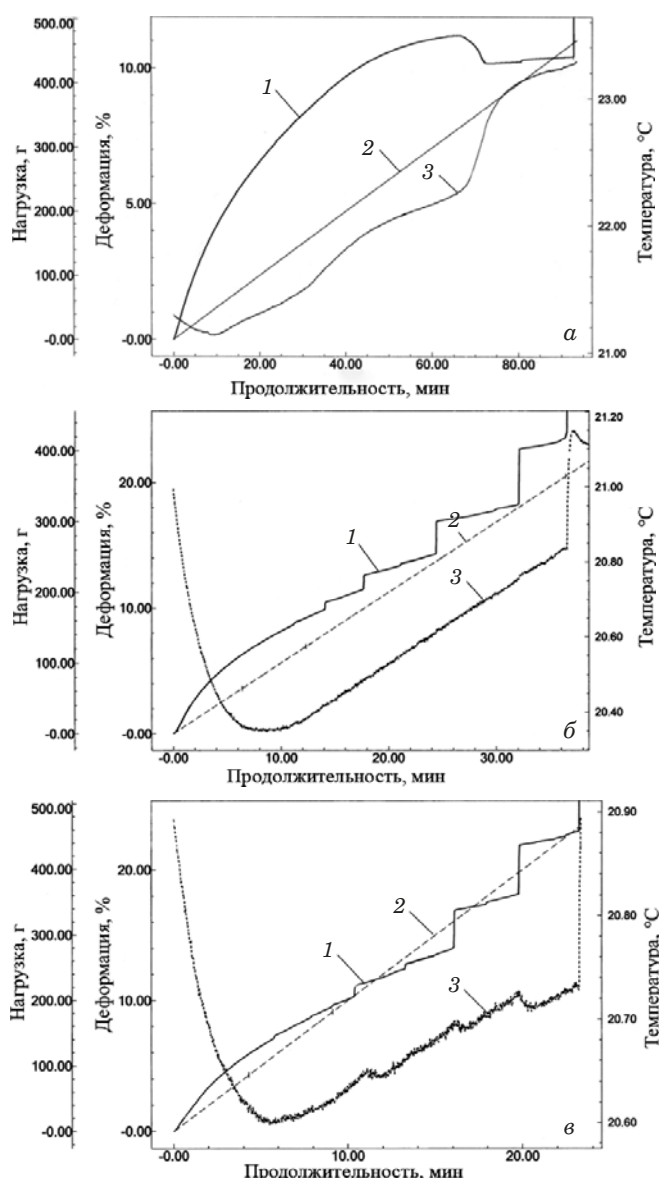
Цель данной работы — разработка методики испытаний на растяжение высокогидратированных гель-пленок БЦ, а также сравнение показателя относительного удлинения БЦ при исследовании на воздухе и в водной среде.

## Методика исследования

*Реактивы и оборудование для проведения исследований.* В ходе работы использовали следующие реактивы: гидроксид натрия (чда, ООО «Неохим», Россия), соляную кислоту (хч, ООО «ТК АНТ», Россия), глюкозу (ООО «Полихром», Россия), чай (ООО «ОРИМИ», Россия), дистиллированную и деионизованную воду.

Бактериальную целлюлозу культивировали в термостате ТС-1/80 СПУ (Амедис Инжиниринг, Россия). Активную кислотность измеряли при помощи иономера И-160 МИ (Измерительная техника, Россия). Испытание на растяжение проводили на термомеханическом анализаторе ТМА-60 (Shimadzu, Япония). Снимки БЦ делали при помощи растрового электронного микроскопа марки JSM-840 (JEOL, Япония). Работу выполняли на оборудовании Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

*Культивирование бактериальной целлюлозы.* В качестве продуцента использовали симбиотическую культуру *Medusomyces gisevii* Sa-12, известную в западной литературе как комбуча [7, с. 63]. Культивирование проводили на синтетической среде, состоящей из глюкозы (20 г/л) и экстракта черного чая (5 г/л сухого чая), при



**Рис. 1.** Кривые деформации образца гель-пленки БЦ при скорости нагружения 5 г/мин (а), 10 г/мин (б), 20 г/мин (в)

**Fig. 1.** Deformation curves of the BC gel-film at a loading rate of 5 g/min (a), 10 g/min (b), 20 g/min (c)

27 °С в статических условиях на протяжении восьми суток. Использовали семисуточный инокулят, дозировка которого составляла 10 % от объема среды.

Полученные гель-пленки бактериальной целлюлозы обрабатывали 2 %-м раствором NaOH в течение суток при 20 °С, чтобы удалить иммобилизованные на пленке клетки и другие примеси, далее многократно промывали дистиллированной водой, после чего обрабатывали разбавленным раствором HCl (рН 3) для удаления красящих веществ, а затем промывали дистиллированной водой до нейтрального уровня рН [8, с. 181].

**Испытание на растяжение.** Образцы длиной 13 мм фиксировали в специальных зажимах и нагружали до максимальной нагрузки 400 г; температура проведения опыта —  $23 \pm 2$  °С<sup>1</sup>. Толщину измеряли на толщиномере в соответствии со стандартом<sup>2</sup>, модифицированным для образцов гель-пленок БЦ. Модификация заключается в использовании измеряющей поверхности диаметром 26 мм и времени воздействия 120 с.

Испытания на растяжение сухих образцов БЦ (сушка на воздухе в расправленном состоянии) проводили со скоростью нагружения 5 г/мин [9, с. 110] — пятикратно.

### Полученные результаты и их обсуждение

На рис. 1, а приведена кривая деформации образца гель-пленки БЦ при скорости нагружения образца 5 г/мин.

На кривой деформации образца наблюдается перегиб через 70 мин нагружения, после чего деформация с ростом нагрузки меняется незначительно. Это свидетельствует о том, что исследуемый материал переходит в качественно иное физическое состояние. На рис. 1, а показана также кривая изменения температуры исследуемого образца в процессе растяжения. Видно, что с началом эксперимента температура образца до точки перегиба изменяется незначительно, на несколько десятых градуса. При достижении предела текучести температура образца резко повышается на — 1,5 – 2 °С. Затем до нагрузки разрушения образца она не изменяется. Анализ кривых деформации и температуры и внешний вид образца после эксперимента (рис. 2, а) позволяют предположить, что в ходе опыта происходит интенсивное испарение влаги из образца, что приводит к уменьшению кинетической энергии системы образец — измерительная ячейка. При достижении точки перегиба количество влаги становится минимальным (образец высыхает), что приводит к резкому росту кинетической энергии системы образец — измерительная ячейка.

БЦ обладает высокой водопоглощающей способностью, в образцах гель-пленок массовая доля влаги 98 % [10, с. 1]. Механические характеристики образцов гель-пленок БЦ и сухих образцов значительно отличаются. Так, при скорости нагружения 5 г/мин прочность при разрыве гель-пленок составляет 11,8 МПа, относительное удлинение при максимальной нагруз-

<sup>1</sup> ГОСТ 14236–81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. — М.: Изд-во стандартов, 1989. — 11 с.

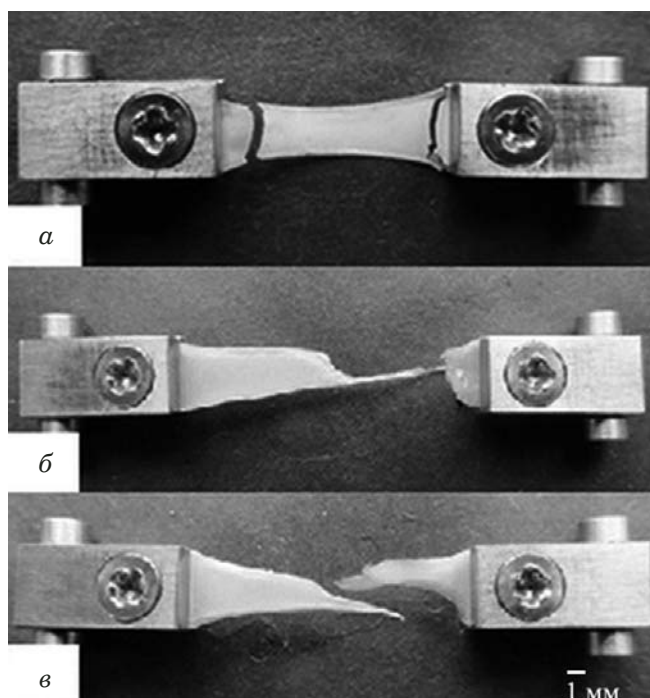
<sup>2</sup> ГОСТ 17035–86. Пластмассы. Методы определения толщины пленок и листов. — М.: Изд-во стандартов, 1987. — 8 с.

ке — 10,47 %; а сухого образца — 33,16 МПа и 1,5 % соответственно [9, с. 113]. Вода действует как пластификатор [11, с. 17], уменьшая число водородных связей между молекулами и, как следствие, понижает межмолекулярное взаимодействие. Отсутствие воды делает образец жестким и хрупким, поэтому прочность его повышается в 3 раза, а относительное удлинение при максимальной нагрузке снижается в 7 раз.

Таким образом, при скорости нагружения 5 г/мин получены неудовлетворительные результаты. Для исключения частичного высыхания образца в процессе проведения испытания скорости нагружения были повышены до 10 и 20 г/мин. Соответствующие кривые деформации приведены на рис. 1, а и в, а изменения внешнего вида образцов — на рис. 2, б и в.

Из рис. 1, б и в следует, что высыхания образца не происходит, поскольку перегиб на кривой деформации образца отсутствует. При достижении нагрузки разрушения образца температура системы образец — измерительная ячейка резко возрастает — в среднем на 0,3 – 0,5 °С, что связано с переходом энергии разрушения образца в кинетическую. Температура системы образец — измерительная ячейка изменяется в 3–5 раз меньше, чем при скорости растяжения образца 5 г/мин. Обезвоживание материала образца минимально.

На кривых растяжения наблюдаются «ступеньки» резкого изменения длины образца (его деформации). По-видимому, это связано с архитектурой образцов: наноприбриллы БЦ представляют собой хаотично переплетенные в трехмерном пространстве ленты. При растяжении происходит структурирование волокон вдоль оси нагружения, в том числе ступенчато, затем — последовательное разрушение образца от края образца к его центру. Ступенчатое разрушение образца подтверждается характером разрушения, показанным на рис. 2, б и в. Разрушение образцов произошло в средней части, между зажимами, толщина образцов возле зажимов не измени-



**Рис. 2.** Образец гель-пленки БЦ после нагружения при скорости нагружения 5 г/мин (а), 10 г/мин (б), 20 г/мин (в)

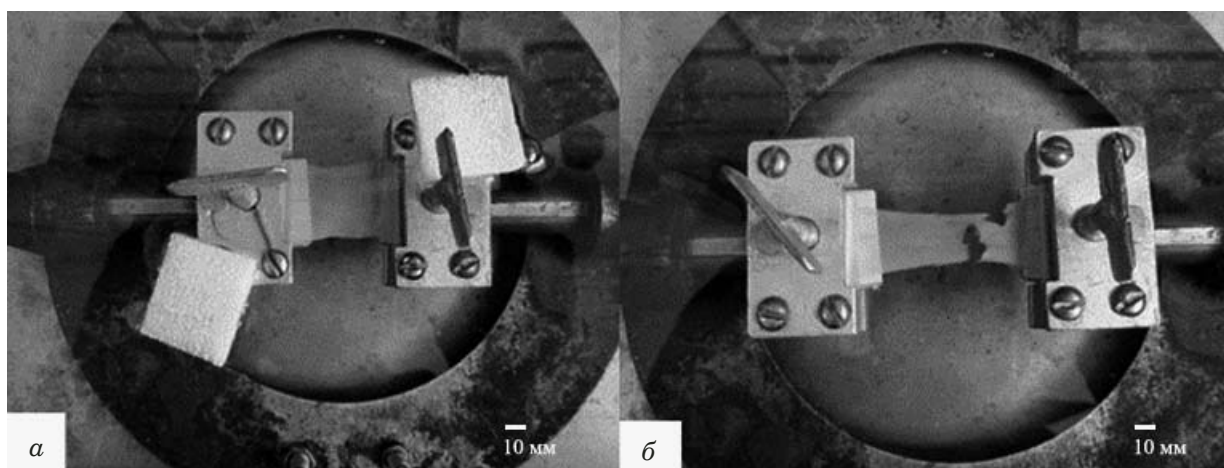
**Fig. 2.** BC gel-film specimen subjected to loading at different loading rates: а) 5 g/min; б) 10 g/min; в) 20 g/min

лась. После эксперимента образцы остались такими же — слабо матовыми, влажными, эластичными, полупрозрачными.

Таким образом, скорости нагружения 10 и 20 г/мин не приводят к резкому высыханию испытуемых образцов, что гарантирует адекватность определения физико-механических характеристик гидратированной целлюлозы. Усредненные значения результатов испытаний представлены в таблице. Из сравнения полученных при скоростях нагружения от 5 до 20 г/мин данных видна зависимость механических характеристик от метода проведения испытаний: прочность при разрыве отличается в 16 раз, относительное удлинение при максимальной нагрузке в

#### Результаты испытаний прочности гель-пленок образцов БЦ Strength test results for BC gel-films

| Показатель                                                               | Скорость нагружения, г/мин |           |           |
|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------|-----------|
|                                                                          | 5                          | 10        | 20        |
| Прочность при разрыве, МПа                                               | 11,80                      | 0,68      | 0,70      |
| Условный предел текучести, МПа                                           | 0,23                       | 0,12      | 0,13      |
| Модуль Юнга, МПа                                                         | 2,08                       | 1,08      | 1,54      |
| Относительное удлинение при максимальной нагрузке, %                     | 10,47                      | 16,50     | 16,10     |
| Относительное удлинение при пределе текучести, %                         | 11,05                      | 11,07     | 8,39      |
| Толщина образца, мм                                                      | 1,3                        | 1,3       | 1,3       |
| Температурный интервал, в котором наблюдается экзотермический эффект, °С | 1,5 – 2,0                  | 0,5 – 0,6 | 0,1 – 0,3 |



**Рис. 3.** Образец гель-пленки БЦ до испытания (а) и после нагружения (б)

**Fig. 3.** BC gel-film before testing (a) and after loading (b)

1,5 раза, модуль Юнга в 1,3 раза. Полученные значения хорошо согласуются с широким диапазоном данных, приведенных в разных литературных источниках, согласно которым предел прочности варьируется от 0,95 до 22,8 МПа [12, с. 639; 13, с. 3781]. Одной из причин такого разброса результатов, вероятно, является подсушивание образцов в результате проведения испытаний при низкой скорости нагружения.

Рекомендуется испытывать влажные образцы бактериальной целлюлозы при скорости растяжения 20 г/мин, так как при этом получены результаты, наиболее достоверно соответствующие исследуемому материалу. По итогам проделанной работы в ИПХЭТ СО РАН были оформлены и утверждены программа и методика испытаний ПМ 10018691.02100.00101.

Данная методика объективно позволяет оценить влияние параметра культивирования на прочностные характеристики получаемых образцов БЦ. Например, для образца БЦ, полученного на 10-е сутки культивирования на синтетической питательной среде с заданным уровнем pH (использовали 0,2 М ацетатный буфер, pH 4,6), прочность при разрыве составила 1,12 МПа, модуль Юнга — 3,2 МПа, относительное удлинение при максимальной нагрузке — 26 %.

*Исследования максимальных значений деформации гидратированных образцов.* Анализ проводили на ручном механическом приспособлении для растяжения образцов. Образец гель-пленки БЦ (размером 50 × 20 мм) фиксировали в зажимах механического приспособления. Далее конструкцию с образцом влажной БЦ помещали в ванну, наполненную дистиллированной водой (рис. 3). Образец растягивали на 250 мкм каждые 30 с.

После эксперимента образец был слабо матовым, влажным, эластичным, прозрачным.

Относительное удлинение при максимальной нагрузке образца составило 51,4 %, что более чем в 3 раза выше, чем при испытаниях на воздухе.

*Исследование микрофибрилярной структуры образцов бактериальной целлюлозы до и после растяжения.* Образцы для растровой электронной микроскопии предварительно обезвоживали в этаноле, лиофильно высушивали и покрывали серебром толщиной около 10 нм в течение 2 мин при 20 – 30 А.

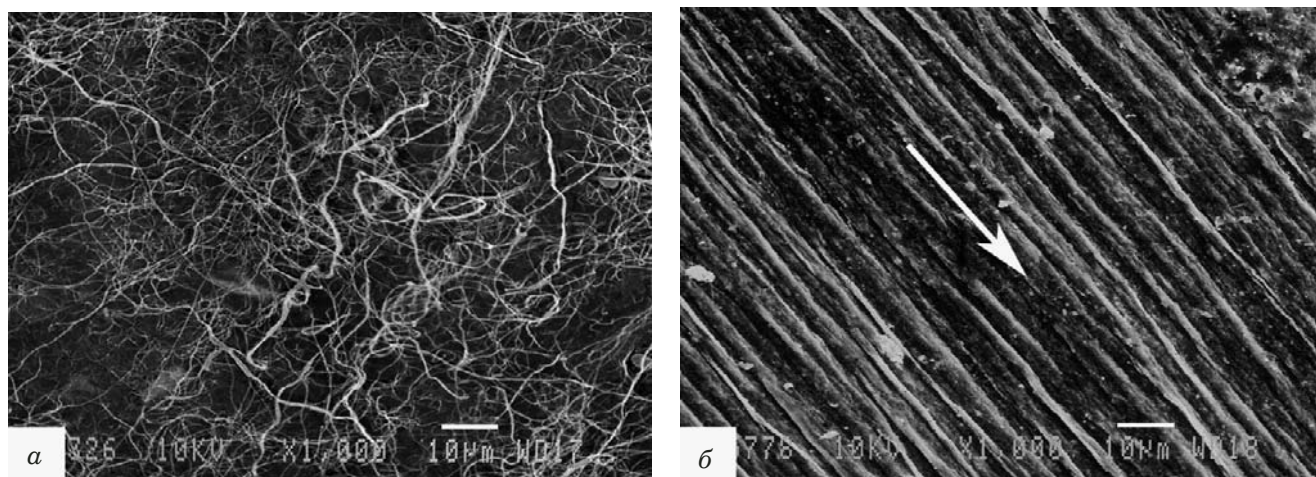
Нативная БЦ представляет собой беспорядочную сеть микрофибрил (рис. 4, а). При деформации микрофибрилы переориентируются: на микрофотографиях, полученных методом растровой электронной микроскопии (рис. 4, б), наблюдается структурирование образцов. Волокна БЦ выстраиваются вдоль вектора нагружения исследуемого материала. Структурированная таким образом БЦ приобретает анизотропные свойства.

## Выводы

Разработана методика испытаний на растяжение, учитывающая свойства гель-пленок бактериальной целлюлозы; рекомендовано проводить нагружение со скоростью 20 г/мин.

Исследовано максимальное относительное удлинение гель-пленки бактериальной целлюлозы. Установлено, что при растяжении в воде относительное удлинение при максимальной нагрузке составляет 51,4 %, что в 3,1 раза выше, чем при растяжении на воздухе.

Методом растровой электронной микроскопии показано, что после испытаний на растяжение волокна бактериальной целлюлозы выстраиваются вдоль вектора нагружения.



**Рис. 4.** РЭМ микрофибрилярной структуры БЦ, увеличение 1000: *а* — нативный образец; *б* — образец после ТМА при скорости нагружения 5 г/мин; стрелка указывает вектор нагружения образца

**Fig. 4.** SEM image of the microfibrillar structure of BC: *a* — native test specimen; *b* — test specimen after TMA at a loading rate of 5 g/min; the arrow indicates the direction of the loading vector

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01054).

### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

### ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Klemm D., Heublein B., Fink H.-P., Bohn A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material / *Angewandte Chemie International Edition*. 2005. Vol. 44. N 22. P. 3358 – 3393. DOI: 10.1002/anie.200460587.
2. Reiniati I., Hrymak A. N., Margaritis A. Recent developments in the production and applications of bacterial cellulose fibers and nanocrystals / *Critical Reviews in Biotechnology*. 2016. Vol. 37. P. 510 – 524. DOI: 10.1080/07388551.2016.1189871.
3. Volova T. G., Shumilova A. A., Shidlovskiy I. P., Nikolaeva E. D., Sukovaty A. G., Vasiliev A. D., Shishatskaya E. I. Antibacterial properties of films of cellulose composites with silver nanoparticles and antibiotics / *Polymer Testing*. 2018. Vol. 65. P. 54 – 68. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.10.023.
4. Stumpf T. R., Yang X., Zhang J., Cao X. In situ and ex situ modifications of bacterial cellulose for applications in tissue engineering / *Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 82. P. 372 – 383. DOI: 10.1016/j.msec.2016.11.121.
5. Ul-Islam M., Khan T., Park J. K. Nanoreinforced bacterial cellulose-montmorillonite composites for biomedical applications / *Carbohydrate polymers*. 2012. Vol. 89. N 4. P. 1189 – 1197. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.03.093.
6. Torgbo S., Sukyai P. Bacterial cellulose-based scaffold materials for bone tissue engineering / *Applied Materials Today*. 2018. Vol. 11. P. 34 – 49. DOI: 10.1016/j.apmt.2018.01.004.
7. Chakravorty S., Bhattacharya S., Chatzinotas A., Chakravorty W., Bhattacharya D., Gachhui R. Kombucha tea fermentation: Microbial and biochemical dynamics / *International Journal of Food Microbiology*. 2016. Vol. 220. P. 63 – 72. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2015.12.015.
8. Gladysheva E. K., Skiba E. A., Zolotukhin V. N., Sakovich G. V. Study of the Conditions for the Biosynthesis of Bacterial Cellulose by the Producer *Medusomyces gisevii* Sa-12 / *Applied Biochemistry and Microbiology*. Pleiades Publishing. 2018. Vol. 54. N 2. P. 179 – 187. DOI: 10.1134/s0003683818020035.
9. Bychin N. V., Golubev D. S., Skiba E. A. Thermogravimetric and mechanical characteristics of bacterial nanocellulose, depending on the method of obtaining nutrient media — enzymatic hydrolysates from the fruit shells of oats / *Polzunov. Vestn.* 2018. N 3. P. 109 – 115. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.03.019 [in Russian].
10. Ebrahimi E., Babaeipour V., Khanchazar S. Effect of down-stream processing parameters on the mechanical properties of bacterial cellulose / *Iranian Polymer Journal*. 2016. Vol. 25. N 8. P. 739 – 746. DOI: 10.1007/s13726-016-0462-4.
11. Almeida L. R., Martins A. R., Fernandes E. M., Oliveira M. B., Correlo V. M., Pashkuleva I., Reis R. L. New biotextiles for tissue engineering: Development, characterization and in vitro cellular viability / *Acta Biomaterialia*. 2013. Vol. 9. N 9. P. 8167 – 8181. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.05.019.
12. Brown E. E., Zhang J., Laborie. Never-dried bacterial cellulose/fibrin composites: preparation, morphology and mechanical properties / *Cellulose*. 2011. Vol. 18. N 3. P. 631 – 641. DOI: 10.1007/s10570-011-9500-8.
13. Yang Q., Ma H., Dai Z., Wang J., Dong S., Shen J., Dong J. Improved thermal and mechanical properties of bacterial cellulose with the introduction of collagen / *Cellulose*. 2017 Vol. 24. N 9. P. 3777 – 3787. DOI: 10.1007/s10570-017-1366-y.

# Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий Compliance verification. Laboratory accreditation

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-10-70-75>

## ЛАБОРАТОРНЫЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ — ПУТЬ К УПРОЩЕНИЮ ПРОЦЕДУРЫ АККРЕДИТАЦИИ

© Ирина Владимировна Дюмаева<sup>1\*</sup>, Мария Вячеславовна Мошкова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «Аврора-ИТ», Россия, 107076, Москва, Богородский вал, д. 3, стр. 32; \*e-mail: [razvitie@avroira-it.ru](mailto:razvitie@avroira-it.ru)

<sup>2</sup> ООО «Экспертный центр «Анакон», Россия, 105066, Москва, ул. Александра Лукьянова, д. 3;  
e-mail: [moshkova@minstandart.com](mailto:moshkova@minstandart.com)

*Статья поступила 10 июля 2019 г. Поступила после доработки 19 июля 2019 г.  
Принята к публикации 20 августа 2019 г.*

Проведен анализ возможностей лабораторной информационной системы STARLIMS по обеспечению соответствия критериям аккредитации испытательных лабораторий путем реализации системного подхода к формированию, актуализации, хранению и оперативному предоставлению очевидных и убедительных доказательств. Показано, каким образом информационная система позволяет управлять документооборотом, персоналом, оборудованием и средствами измерения, помещениями и стандартными образцами в лабораториях. Описаны функции специализированного модуля Lab5725 для проведения внутрилабораторного контроля (ВЛК) и автоматизации процессов подтверждения соответствия результатов измерений требованиям ГОСТ Р ИСО 5725–2002 [1]. Модуль обладает возможностями планирования и обработки результатов ВЛК в соответствии с установленными правилами и периодичностью. Для проведения межлабораторных сличительных испытаний (МСИ) в STARLIMS может быть создан специальный проект, содержащий информацию по образцам, предоставленным провайдером МСИ для дальнейших испытаний. Информация о результатах испытаний аккумулируется в отчетные формы, принятые у провайдера, и направляется ему для дальнейшей обработки, анализа и подведения итогов. Следуя логике заложенного в стандарте ISO/IEC 17025:2017 [2] риск-ориентированного подхода, в статье обозначены основные риски, которые могут возникнуть при разработке и внедрении лабораторной информационной системы, и способы их исключения. На базе решения STARLIMS разработан специальный интерфейс «Аккредитация», позволяющий оперативно запрашивать и структурировать информацию в виде документов для подтверждения соответствия критериям аккредитации. Показанные возможности лабораторной системы STARLIMS позволяют существенно упростить подготовку лабораторий к аккредитации и процедуре подтверждения компетентности, а также повысить уровень надежности информации, предоставляемой экспертам по аккредитации.

**Ключевые слова:** лабораторные информационные системы; аккредитация; критерии аккредитации; эксперт по аккредитации; подтверждение компетентности; испытательные лаборатории.

## LABORATORY INFORMATION MANAGEMENT SYSTEMS: A WAY TO SIMPLIFY THE ACCREDITATION PROCEDURE

© Irina V. Dyumaeva<sup>1\*</sup>, Maria V. Moshkova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Avrora-IT LLC, 3 bld. 32, Bogorodskiy val, Moscow, 107076, Russia; \*e-mail: [razvitie@avroira-it.ru](mailto:razvitie@avroira-it.ru)

<sup>2</sup> Expert Centre “Anakon” LLC, 3 Alexandra Lukyanova ul., Moscow, 105066, Russia; e-mail: [moshkova@minstandart.com](mailto:moshkova@minstandart.com)

*Received July 10, 2019. Revised July 19, 2019. Accepted August 20, 2019.*

The capabilities of the STARLIMS laboratory information management system to ensure the compliance with the criteria for accreditation of testing laboratories using a systematic approach to the formation, updating, storage and prompt provision of obvious and convincing evidence are analyzed. It is shown how the information system provides management of the document flow, personnel, equipment and measuring

instruments, facilities and standard samples in laboratories. The functions of the specialized Lab5725 module for implementation of the mechanisms of intralaboratory control (ILC) and the automation of processes for confirming the compliance of the measurement results with the requirements of GOST R ISO 5725–2002 [1] are described. The module is able to plan and process the ILC results according to the specified rules and with required frequency. To implement the mandatory plans for round robin tests, a special project containing information about the samples provided by the round robin test provider for further testing can be also developed by STARLIMS. Information about the test results is accumulated in the report forms accepted by the provider, and sent to him for further processing, analysis and summing up. Following the logic of the risk-based approach incorporated in the ISO/IEC 17025:2017 standard [2], we highlight the main risks that may arise from the development and implementation of the laboratory information system and discuss the possibility of their elimination. A specialized “Accreditation” interface has been developed on the STARLIMS base, which allows prompt requesting and structuring of the information in the form of the documents to confirm compliance with the accreditation criteria. The demonstrated capabilities of the STARLIMS laboratory system lead to a significant simplification in the preparation of laboratories for accreditation and competence verification and increase the reliability of the information provided to assessors.

**Keywords:** Laboratory Information Management Systems; accreditation; accreditation criteria; assessor; reassessment; testing laboratories.

## Введение

Изменившееся законодательство в области аккредитации существенно расширило диапазон требований к лабораториям при подтверждении компетентности и получении официального признания этого факта со стороны Росаккредитации. Это повлекло за собой увеличение объема и детализации доказательной базы, предоставляемой ответственными за систему менеджмента качества работниками лабораторий, в связи с чем существенно возросла трудоемкость подготовки к процедуре и изменился формат объектов доказательной базы. Прежде всего лаборатории испытывают сложности в части системного подхода к формированию, актуализации, хранению и оперативному предоставлению очевидных и убедительных доказательств соответствия требованиям к аккредитованным субъектам.

Для того, чтобы понять, какая информация о соответствии критериям аккредитации может храниться, актуализироваться и отображаться в LIMS/ЛИМС (Laboratory Information Management Systems/Лабораторные Информационные Менеджмент-Системы), а также будет ли она расценена экспертами как достаточная и убедительная, мы решили провести исследование возможности использования LIMS для формирования доказательной базы соответствия критериям аккредитации лабораторий, содержащимся в Приказе Министерства экономического развития РФ от 30 мая 2014 г. № 326 [3].

Напомним, что LIMS (ЛИМС) позволяют смоделировать максимальное количество бизнес-процессов лаборатории — с момента поступления заявки на проведение испытаний до формирования итогового документа (протокола) и/или передачи данных в иные интегрирующиеся системы. Это позволяет отслеживать и контролировать состояние любого образца, получая и используя абсолютно достоверную информацию.

Базовый принцип LIMS — максимальное воспроизведение существенных для деятельности лабораторий бизнес-процессов и минимизация влияния человеческого фактора. Зарубежные лаборатории используют LIMS уже более 30 лет, в России внедрение информационных продуктов этого класса началось около 20 лет назад.

Объектом исследования стала LIMS компании STARLIMS (сейчас — Abbott Informatics): возможности именно этой системы по упрощению документооборота при подготовке к процедуре аккредитации и/или подтверждения компетентности лаборатории будут изучены ниже.

*Гипотеза первая.* Большинство документов по системе менеджмента качества (СМК) лаборатории можно хранить и поддерживать в LIMS. Для обеспечения надлежащего функционирования лабораторий в рамках СМК п. 18 «Критериев ...» [3] предписывает необходимость наличия в бумажном и (или) электронном виде нормативных правовых актов, документов в области стандартизации, правил и методов исследований (испытаний) и измерений, в том числе правил отбора образцов (проб), а также иных документов, указанных в области аккредитации. LIMS позволяет загружать и хранить контрольные экземпляры внешних документов, которые доступны в профессиональных справочных системах, например, «Техэксперт» [4] или «Гарант» [5].

Установленные требования к СМК лаборатории (п. 23 «Критериев ...») прежде всего предполагают наличие основополагающих документов действующей системы — руководства по качеству, включая политику в области качества, а также различных правил и документированных процедур обеспечения соответствия существующим требованиям. Кроме того, для корректного размещения, хранения и актуализации любых

документов в LIMS существует специальный Менеджер.

Необходимо отметить, что LIMS не является системой, ориентированной исключительно на управление документооборотом, и если в организации (на предприятии) для этой цели существует отдельная система, то, возможно, пользоваться лучше ею. Однако если альтернативы нет, вышеуказанная документация вполне может содержаться в LIMS и при необходимости актуализироваться уполномоченным персоналом.

Таким образом, говоря о возможности хранения документов в STARLIMS, данная гипотеза подтверждается, необходимо лишь руководствоваться соображениями целесообразности. Это касается не только документов СМК, но и многочисленных правил, например, транспортирования, получения, использования, защиты и хранения, сохранности и (или) удаления объектов испытаний и измерений, а также правил и организации поверки (калибровки) средств измерений, документирования работ с объектами, сведений о зафиксированных при проведении испытаний и измерений отклонениях от требований соответствующих методик и др.

Необходимо отметить, что основная задача LIMS — не хранение (хотя это возможно), а обеспечение практического выполнения требований этих правил. Практическое выполнение этих требований в рамках LIMS в данном случае включает организацию системы допуска к тем или иным видам работ квалифицированного уполномоченного персонала, выполнение всех процедур в соответствии с установленным порядком, а также воспроизведение всех требуемых этапов верификации, валидации и аудитов.

Отдельно хочется прокомментировать п. 23.7 «И» о необходимости иметь «систему хранения и архивирования документов, в том числе правила хранения и архивирования, предусматривающие хранение на бумажных носителях и (или) в форме электронных документов, подписанных усиленной квалифицированной подписью, по месту (местам) осуществления деятельности в области аккредитации архива документов, в том числе документов, представленных в лабораторию заявителями на проведение исследований (испытаний) и измерений, в течение трех лет со дня выдачи соответствующего документа о результатах исследований (испытаний) и измерений или принятия решения об отказе в его выдаче». В настоящий момент данное требование особенно существенно в отношении протоколов испытаний и первичных записей. Использование LIMS не отменяет возможности использования электронной цифровой подписи (ЭЦП), документы в LIMS можно заверять ЭЦП так же, как и любые другие документы.

Вполне очевидно, что некоторая обобщенность формулировки п. 23.7 «И» приводит к включению в перечень информационных объектов LIMS, требующих заверения электронной подписью, практически всех документов и записей. В обычной жизни лаборатории управление набором этих объектов поделено между различными группами персонала. При строгом соответствии критерию п. 23.7 «И» требующееся количество электронных средств с функцией цифровой подписи может быть очень большим, что повлечет за собой неизбежные и достаточно значимые расходы на абонентскую плату по договорам с компаниями, уполномоченными государством предоставлять услуги по обслуживанию таких электронных ключей.

*Гипотеза вторая. Все, что необходимо знать о работниках лаборатории, включенных в область аккредитации, можно размещать и актуализировать в LIMS (пп. 19, 23.5, 23.7 «Л» «Критериев ...» [3]).* Специальный менеджер в STARLIMS позволяет размещать информацию, связанную с любым работником лаборатории и управлять ею. Персональные «карточки» по каждому работнику могут содержать актуальную информацию по наличию у него высшего, среднего (в том числе дополнительного) профессионального образования по профилю, соответствующему области аккредитации; опыта работы по испытаниям, измерениям в области аккредитации, указанной в заявлении об аккредитации, для очевидной демонстрации превышения определенного критериями срока в три года.

Установленный системными правами доступа допуск к тем или иным работам/испытаниям/измерениям определяется при входе работника в систему с персональными логином и паролем. В случае привлечения к выполнению работ по испытаниям и измерениям в области аккредитации лиц, не отвечающих критериям, для работы под контролем, опция подписания протоколов испытаний и измерений или иных документов о результатах для таких исполнителей может быть заблокирована.

Достаточно просто продемонстрировать эксперту, что каждый внесенный в область аккредитации работник обеспечивает проведение испытаний и измерений по требуемому количеству включенных в область аккредитации стандартов и иных документов, содержащих правила и методы испытаний и измерений.

Необходимо отметить, что факт наличия требуемого опыта, как правило, подтверждается подписью работника лаборатории в протоколе испытания, поэтому протоколы испытаний должны содержать актуальную информацию о реальных исполнителях, а в действующей системе необходимо предусмотреть возможность раз-

мещения подтверждающих опыт протоколов испытаний.

*Гипотеза третья. LIMS обеспечивает актуальность информации об испытательном (вспомогательном) оборудовании и средствах измерения, указанных в области аккредитации.* В рамках функционирующей СМК в аккредитованной лаборатории большое внимание уделяется состоянию средств измерений и испытательного оборудования (п. 23.9, 23.13 «Критериев...» [3]). Специальный менеджер управления оборудованием содержит необходимую информацию обо всех эксплуатируемых единицах, например:

а) идентификационные данные каждой единицы оборудования и программного обеспечения (в том числе наименование изготовителя, тип, серийный номер и др.);

б) указание местонахождения оборудования;

в) инструкцию/стандартную операционную процедуру (СОП) по использованию и управлению оборудованием;

г) сведения об измерениях и обязательных метрологических требованиях к ним;

д) даты, результаты и копии свидетельств о поверке и (или) сертификатов калибровки, планируемую дату очередной поверки и (или) калибровки;

е) план обслуживания и результаты проведенного обслуживания оборудования;

ж) данные о повреждениях, неисправностях и ремонте оборудования.

Действующие в лаборатории согласно п. 23.13 правила по безопасному обращению, транспортированию, хранению, использованию и плановому обслуживанию средств измерений и испытательного оборудования для обеспечения их надлежащего функционирования и предупреждения загрязнения или порчи могут быть размещены в специальном Менеджере документов.

*Гипотеза четвертая. LIMS обеспечивает надлежащий контроль качества результатов испытаний и измерений.* П. 23.11.1 «Критериев...» предписывает наличие в лаборатории механизма планирования и анализа результатов контроля качества испытаний и измерений в виде внутреннего контроля качества с использованием стандартных образцов. STARLIMS позволяет планировать и обрабатывать результаты ВЛК в соответствии с установленными правилами и периодичностью. Специально для проведения ВЛК разработан модуль Lab5725X, который предназначен для автоматизации процессов подтверждения соответствия результатов измерений требованиям стандартов ГОСТ Р ИСО 5725–2002 [1] (в части положений внутреннего контроля качества результатов измерений) и РМГ 76–2014 [6] (новый). Программный продукт Lab5725X успешно прошел аттестацию в ФГУП «УНИИМ»

и имеет Свидетельство об аттестации. Кроме этого, Lab5725X зарегистрирован Федеральной службой по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам в Реестре программ для ЭВМ (свидетельство о государственной регистрации № 2009615431). Использование модуля обеспечивает проведение внутрилабораторного контроля качества получаемых в лаборатории результатов анализа проб веществ и материалов (при контроле продукции, объектов окружающей среды и других объектов), в том числе, оперативный контроль процедуры измерений, стабильности результатов измерений (посредством построения контрольных карт Шухарта, методами периодической проверки подконтрольности и выборочного статистического контроля), а также расчет показателей качества результатов измерений при реализации методик в лаборатории на основе результатов контрольных процедур.

С учетом существующих требований по обязательному проведению МСИ по всем методам в области аккредитации в STARLIMS может быть создан специальный проект, содержащий информацию по предоставленным провайдером для дальнейших испытаний образцам, в соответствии с текущим планом МСИ. Информация о результатах испытаний может быть аккумулирована в отчетные формы, принятые у провайдера, и направлена ему для дальнейшей обработки, анализа и подведения итогов.

*Гипотеза пятая. LIMS позволяет контролировать все помещения, используемые для испытаний в рамках области аккредитации.* В LIMS формируется реестр (каталог) всех помещений лаборатории, в которых выполняются измерения в области аккредитации, размещено соответствующее оборудование (средство измерения) и работает назначенный персонал. Конкретные помещения могут быть «привязаны» к методам испытаний/измерениям, единицам оборудования/средствам измерения и к определенным работникам. Кроме того, одним из требований СМК являются обеспечение надлежащих внешних условий, влияющих на результаты измерений, для осуществления деятельности лаборатории (температура, влажность воздуха, освещенность, уровень шума и др.) и их контроль, а также фиксация технических требований к помещениям. Сведения о конкретных показателях внешних условий, в том числе допустимых отклонениях от них, можно вводить в LIMS вручную, а при наличии соответствующих автоматизированных датчиков — в автоматическом режиме с заданной периодичностью. Несоответствие показателей установленным техническим требованиям немедленно отслеживается в LIMS, и при необходимости формируется предупреждение о невозможности выполнения тех или иных испыта-

ний/измерений в конкретных помещениях. Предупреждение может выводиться на экраны работающего в этих помещениях персонала.

При периодической оценке условий работы персонала эти данные также вводят в LIMS уполномоченные работники.

*Гипотеза шестая. С помощью LIMS легко подтвердить оснащенность лаборатории стандартными образцами и иными материалами и реагентами.* Аналогично учету всех существующих ресурсов в лаборатории специальный «Менеджер инвентаризации» позволяет отслеживать наличие, расходование и текущую потребность в конкретных ресурсах, а также сроки их хранения. Дополнительные настройки позволяют сформировать уведомления по мере приближения к критическому количеству того или иного стандартного образца/материала/реагента или истечению его срока годности. «Менеджер инвентаризации» предназначен для учета количества, расхода, качества и сроков годности материалов, снятия с учета (списания), а также контроля перемещения материалов и отслеживания состояния и наличия материала путем выполнения периодических ревизий.

*Гипотеза седьмая. LIMS (STARLIMS) соответствует всем требованиям к информационному менеджменту, установленным в стандарте ISO/IEC 17025:2017 [2].* Этот стандарт посвящен информационным технологиям и регламентирует использование компьютерных систем, электронных записей и подготовку электронных результатов, а также отчетов.

П. 7.11 содержит требования к процессу управления данными и информационному менеджменту, для осуществления которых в настоящее время все более широко используют системы класса LIMS. Необходимо отметить, что любой корректно реализованный проект по внедрению LIMS обязательно содержит этап валидации внедренной системы на предмет ее правильного функционирования, в том числе, надлежащего функционирования интерфейсов. Адекватное внедрение обеспечивает должную защиту от несанкционированного доступа, сохранность от манипуляций или потери, целостность данных, а также включает регистрацию системных ошибок.

При «правильном» внедрении все сопровождающие жизнь лаборатории инструкции, руководства и справочные данные, относящиеся к системе лабораторного информационного менеджмента, гарантированно будут легкодоступными для персонала.

В стандарте ISO 17025 особое внимание уделено риск-ориентированному подходу в процессе деятельности лаборатории как базовому принципу построения работы и менеджмента. Новой ре-

дакцией предусмотрено, что лаборатория обязуется оценивать риски, связанные с ее деятельностью, с использованием соответствующих методов.

Что касается использования в работе лаборатории LIMS и связанных с этим фактором рисков, то основные риски связаны в основном с доэксплуатационным периодом, т.е. с проектом по внедрению.

Разделим доэксплуатационный период на этапы и попытаемся идентифицировать возможные риски и предположить меры по их исключению. Комплексный проект по внедрению LIMS включает:

- обследование;
- разработку проектного решения;
- инсталляцию и пусконаладочные работы;
- интеграцию и тестирование;
- валидацию;
- обучение специалистов заказчика;
- промышленную эксплуатацию.

Основные риски сосредоточены, на наш взгляд, на стадиях обследования, разработки проектного решения, валидации и обучения. Это связано прежде всего с отсутствием у лабораторий достаточных знаний о возможностях LIMS и практического опыта ее использования, что может привести к искажению информации, полученной от лаборатории на этапе обследования и используемой при разработке проектного решения. В этом случае риски могут быть исключены проведением начального курса обучения до проектирования LIMS с тем, чтобы специалисты лаборатории могли полноценно участвовать в разработке проектного решения совместно со специалистами внедряющей компании. При этом особое внимание необходимо уделить корректному описанию бизнес-процессов лаборатории и правилам доступа персонала к выполнению тех или иных операций в системе.

## Заключение

Таким образом, рассмотрены ключевые объекты, для которых в соответствии с «Критериями ...» необходимы не только прозрачная доказательная база, но и возможность оперативного формирования обязательных документов, подтверждающих соответствие лаборатории критериям аккредитации. Существующие в STARLIMS возможности формирования отчетных форм в любой момент позволяют предоставить эксперту актуальную информацию о работниках лаборатории, средствах измерения, испытательном и вспомогательном оборудовании, стандартных образцах и помещениях в установленном формате.

Для упрощения процедуры и сокращения времени на поиск и формирование итоговых

обязательных документов на базе решения STARLIMS разработан специальный интерфейс «Аккредитация», позволяющий оперативно запрашивать и структурировать информацию в виде документов для подтверждения соответствия критериям аккредитации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ Р ИСО 5725–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 1 – 6. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. — 264 с.
2. ГОСТ ISO/IEC 17025–2019. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. — М.: Стандартиформ, 2019. — 32 с.
3. Приказ Министерства экономического развития РФ от 30 мая 2014 г. № 326 «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.
4. Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации «Техэксперт». <https://cntd.ru> (дата обращения 9.07.2019).
5. Информационно-правовой портал «Гарант». <https://www.garant.ru> (дата обращения 9.07.19).
6. РМГ 76–2014. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. — М.: Стандартиформ, 2015. — 114 с.

## REFERENCES

1. ISO 5725:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. <http://iso.org/standaed/11833.html> (accessed July 9, 2019).
2. ISO/IEC 17025:2017. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. <http://www.iso.org/ru/standard/66912.html> (accessed July 9, 2019).
3. Order of the Ministry of economic development of Russian Federation dated 30 May 2014 No. 326 “On approving the accreditation Criteria, the list of documents confirming compliance of the applicant, the accredited person to accreditation criteria and list of documents in the field of standardization, compliance with which applicants, accredited persons and ensures their compliance with the accreditation criteria” [in Russian].
4. Electronic fund of legal and normative-technical documentation “Techexpert”. <https://cntd.ru> (accessed July 9, 2019) [in Russian].
5. Legal information system Garant. <https://english.garant.ru> (accessed July 9, 2019).
6. Recommendations for interstate standardization RMG 76–2014. State system for ensuring the uniformity of measurements. Internal control of quantitative chemical analysis result’s accuracy. — Moscow: Standartinform, 2015. — 114 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-10-76-82>

## НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ ИЗДЕЛИЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА, ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© Алексей Дмитриевич Иванов\*, Владимир Леонидович Минаев, Геннадий Николаевич Вишняков

ФГУП «ВНИИОФИ», Россия, 119361, Москва, ул. Озерная, 46; \*e-mail: [academi@ya.ru](mailto:academi@ya.ru)

*Статья поступила 26 июля 2019 г. Поступила после доработки 10 августа 2019 г.  
Принята к публикации 21 августа 2019 г.*

В связи с развитием аддитивного производства и применением аддитивных технологий на всех этапах жизненного цикла изделий возникает потребность в методах контроля их характеристик. В работе рассмотрено использование оптических методов измерений применительно к объектам сложной формы. Изделия, изготовленные методами аддитивных технологий, могут иметь дефекты, характерные для «послойного» выращивания деталей, такие как расслоения, непроклеи, пористость, коробление, напряженно-деформированные состояния, шероховатость и т.д. Описаны устройства, разработанные во ФГУП «ВНИИОФИ» на основе принципов интерференции, структурированного света и голографии, для выявления дефектов таких изделий. Рассмотрены преимущества и недостатки интерференционного микроскопа, сканера-профилометра и шерографа применительно к контролю указанных типов геометрических дефектов. Особенность этих приборов заключается в возможности работать с различными типами материалов: металлы и диэлектрики, прозрачные, отражающие, рассеивающие, а также композитные материалы. Приведены результаты экспериментальных исследований по обнаружению поверхностных и подповерхностных дефектов. Представлены интерферограммы и результаты реконструкции фазы как отражающих, так и прозрачных объектов. Обнаружены дефекты в показателе преломления микрорезонатора, изготовленного из оптического волокна. Оценены метрологические характеристики оптических приборов для неразрушающего контроля изделий. Изготовлены и опробованы рабочие эталоны для градуировки и калибровки оптических приборов, рассматриваемых в работе. Использование специально разработанных мер позволяет применять указанные методы не только для качественной оценки объектов сложной формы и дефектоскопии, но и для количественной оценки характеристики таких объектов.

**Ключевые слова:** аддитивные технологии; оптические измерения; неразрушающий контроль; интерферометрия.

## NON-DESTRUCTIVE OPTICAL TESTING OF THE PRODUCTS OBTAINED USING ADDITIVE MANUFACTURING

© Alexey D. Ivanov\*, Vladimir L. Minaev, Gennady N. Vishnyakov

The All-Russian Research Institute for Optical and Physical Measurements (VNIIOFI), 46 Ozernaya ul., Moscow, 119361, Russia; \*e-mail: [academi@ya.ru](mailto:academi@ya.ru)

*Received July 26, 2019. Revised August 10, 2019. Accepted August 21, 2019.*

Developing of additive manufacturing and the use of additive technologies at all stages of the product life cycle entails the necessity of developing methods providing control of their characteristics. Here we consider application of the optical measurement procedures to the objects of complicated shape. Products manufactured by the methods of additive technologies may have defects such as delamination, starved joint, porosity, warp, stress-strain state, roughness, etc. We present the devices designed and developed on the principles of interference, structured light and holography at the “VNIIOFI” Federal State Unitary Enterprise to identify the defects in the products of additive technologies. The advantages and shortcomings of the interference microscope, scanner-profilometer, and shearograph are examined with regard to the control of the aforementioned types of geometric defects. The special feature of the contact-free methods is the possibility of control of different types of materials: metals and dielectrics, transparent, reflective, scattering and composite materials. The results of experimental study aimed at detection of the surface and subsurface defects are presented. Interferograms and results of phase reconstruction are presented both for reflective and transparent objects. Defects of the refractive index of the microcavity made

of an optical fiber were detected. Metrological characteristics of optical devices for non-destructive testing of products are estimated. Standards for calibration and graduation of the optical devices considered in the study were manufactured and tested. The use of specially developed standards makes it possible to use these methods both for qualitative assessment of the objects of complicated shape and flaw detection and for quantitative estimation of their characteristics.

**Keywords:** additive technologies; optical measurements; non-destructive testing; interferometry.

## Введение

Чрезвычайно важно осуществлять контроль деталей, формируемых с использованием аддитивных технологий, на наличие дефектов. Надежность и эксплуатационные характеристики таких деталей зависят от наличия в них структурных неоднородностей и несплошностей, в связи с чем обнаружение дефектов является актуальной задачей. На рис. 1 приведены основные типы дефектов изделий, произведенных с применением аддитивных технологий, в зависимости от степени опасности (выделена цветом) [1]. Эти дефекты особенно характерны для технологии селективного лазерного спекания.

Учитывая, что использование аддитивных технологий наиболее целесообразно при изготовлении дорогих изделий сложной формы, контроль технологических процессов и диагностика конечных изделий являются одними из ключевых звеньев в широком распространении этих технологий. Несмотря на то что международные стандарты в области неразрушающего контроля аддитивных изделий все еще находятся в разработке (ISO/ASTM DTR 52905, ISO/ASTM CD TR 52906), уже сейчас с уверенностью можно сказать, что оптические методы могут быть успешно использованы в целях контроля поверхностных и подповерхностных дефектов.

Для контроля вышеуказанных дефектов во ФГУП «ВНИИОФИ» были разработаны три устройства: интерференционный микроскоп с томографической приставкой, сканер-профилометр и шерограф. Цель настоящей работы заключалась в разработке методов и средств для измерений конкретных параметров изделий аддитивного производства — геометрических параметров (в

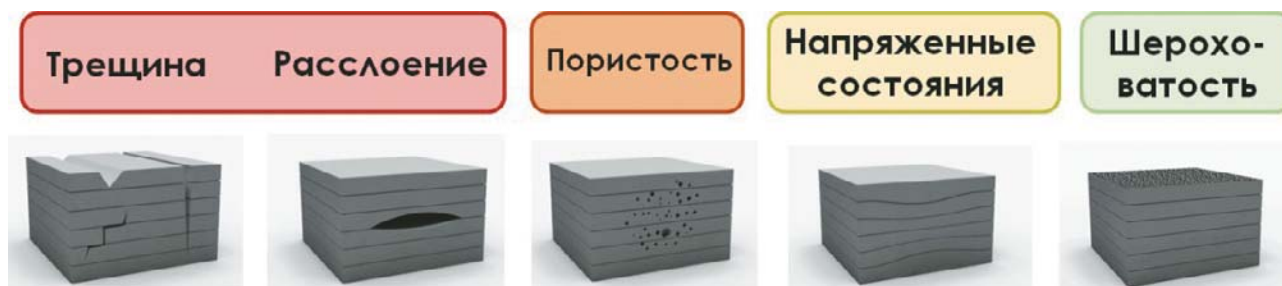
широком диапазоне размеров изделий), деформаций и напряженных состояний, а также для определения типа и концентраций примесей микронного и субмикронного масштаба на поверхности изделий.

## Методы исследования и аппаратура

Внешний вид разработанных приборов и типы контролируемых с их помощью дефектов представлены на рис. 2. Важно отметить, что в настоящий момент в аддитивном производстве используют отражающие, рассеивающие и прозрачные материалы [2]. Таким образом, данные устройства могут работать с материалами, имеющими различные оптические характеристики.

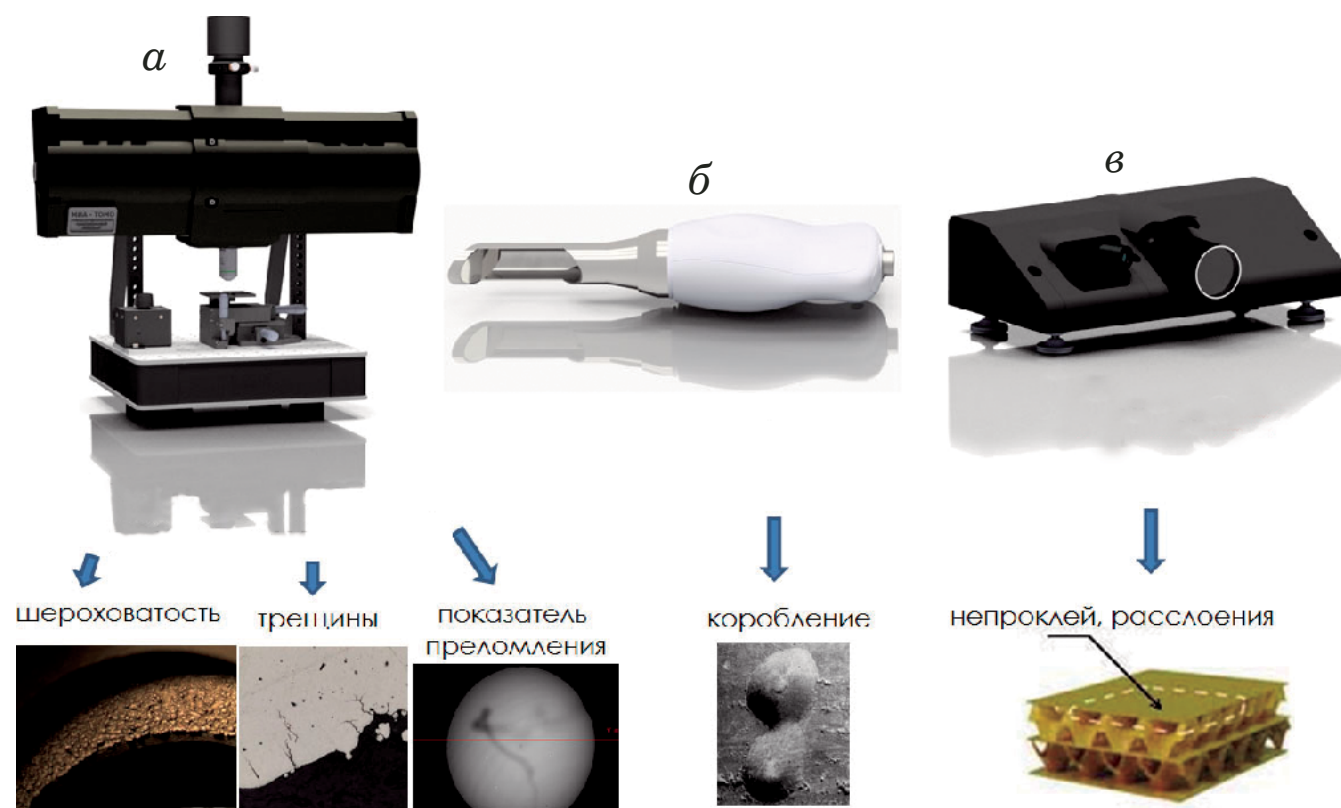
Первое устройство на рис. 2 совмещает в себе интерференционный микроскоп и оптический томограф. Интерференционная микроскопия имеет одну важную особенность: чтобы получить интерференционную картину, необходимо, чтобы объект отражал свет. В случае изделий аддитивного производства для использования указанного метода им необходима полировка. После полировки микроскоп может с высокой точностью контролировать шероховатость и наличие микротрещин.

Микроскоп может определять форму поверхности благодаря использованию в оптической схеме метода фазовых шагов [3]. Фазосдвигающий блок представляет собой узел, расположенный в референтном оптическом канале интерференционного микроскопа по схеме Линника, содержащий гладкое (моноатомное) зеркало с шероховатостью  $Ra = 0,05$  нм, микрообъектив и систему микрометрического и нанометрического перемещения, управляемую ПК. Зеркало нахо-



**Рис. 1.** Дефекты, характерные для аддитивного производства

**Fig. 1.** The main defects characteristic of the products of additive manufacturing



**Рис. 2.** Внешний вид приборов для неразрушающего контроля: *a* — интерференционный микроскоп-томограф; *b* — сканер-профилометр; *c* — шерограф

**Fig. 2.** Devices for non-destructive testing: *a* — interference microscope – tomograph; *b* — scanner – profilometer; *c* — shearograph

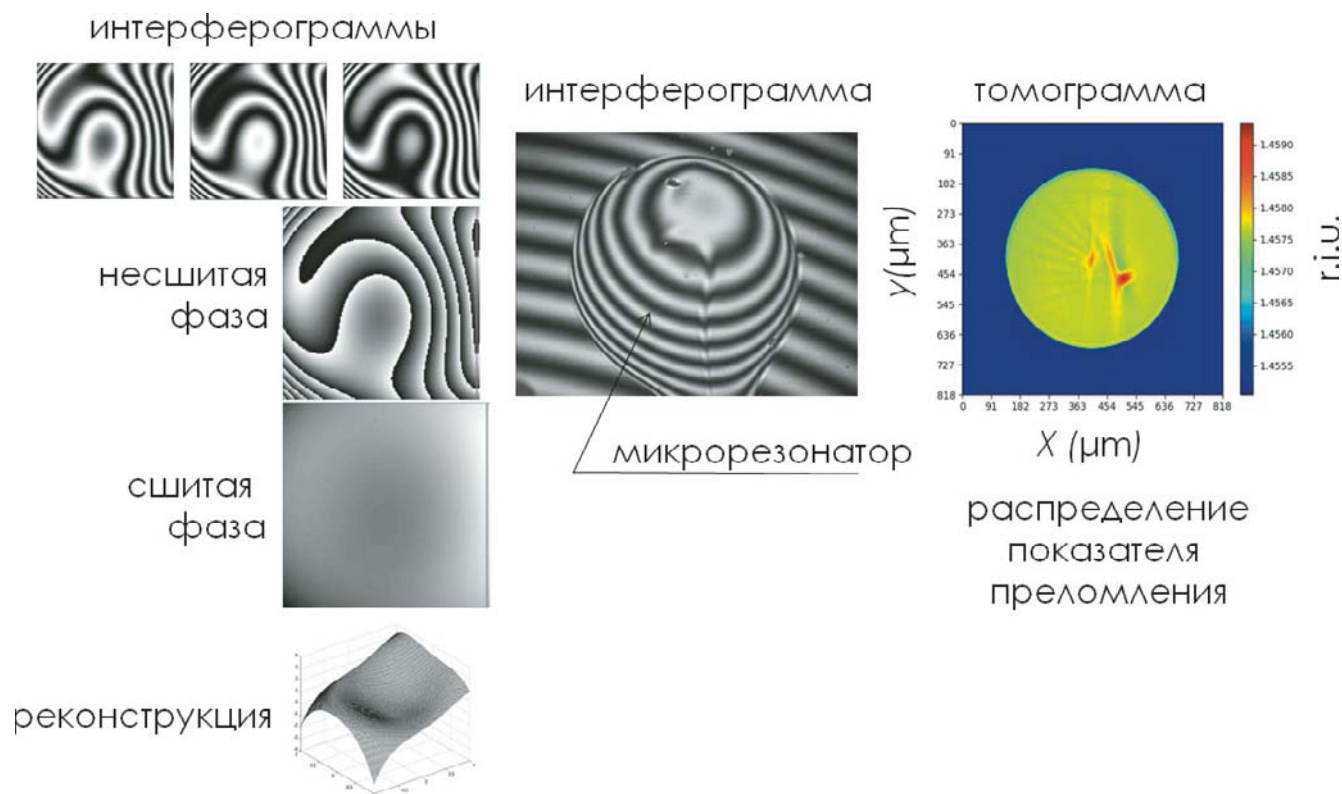
дится в передней фокальной плоскости микрообъектива. Для компенсации aberrаций оптической системы интерферометра перед проведением измерения записывают профиль эталонного гладкого зеркала, который в дальнейшем вычитают из полученных данных.

При проектировании микроскопа основная задача состояла в повышении точности и стабильности определения высоты микрорельефа, а также расширении диапазона измерений в латеральной плоскости. В конструкции интерферометра был использован точечный источник света, который позволяет обеспечить высокую степень пространственной когерентности излучения, но при этом степень временной когерентности остается низкой, поскольку спектр подобных источников достаточно широкий. В результате данное решение позволяет удалить спекл-структуры из интерферограмм, что, в свою очередь, снижает количество фазовых шумов.

На рис. 3 показано, как посредством обработки интерференционных картин реконструируют форму объекта (вмятина), а также представлены результаты измерений распределения показателя преломления прозрачной микросферы (микрорезонатора) из стекла диаметром около 400 мкм.

Микрорезонатор — уникальный элемент фотоники, который работает с модами типа «шепчущей галереи». Важнейшей характеристикой такого резонатора является его добротность, которая в значительной степени определяется рассеянием мод оптического излучения на различных дефектах. Рассеяние оптического излучения происходит на любых локальных неоднородностях показателя преломления. При этом важно определять не только расположение его флуктуаций, но и их абсолютное значение, для чего необходимо провести измерения локальных микроскопических неоднородностей показателя преломления по всему объему микрорезонатора. Такие неоднородности невозможно зарегистрировать стандартными методами оптической или зондовой микроскопии, поэтому для этих целей мы выбрали метод оптической томографии [4].

При конструировании микроскопа были использованы серийно выпускаемые оптические, оптомеханические и прочие комплектующие производства Thorlabs Inc. (США) и Edmund Optics (Германия). Выбор данных производителей обусловлен широкой номенклатурой и высоким качеством изготовления выпускаемых ими комплектующих.



**Рис. 3.** Поэтапная обработка интерферограмм отражающей поверхности объекта для его 3D-реконструкции (слева) и томограмма прозрачного оптического микрорезонатора (справа)

**Fig. 3.** Step-by-step processing of interferograms of reflecting surface for 3D-reconstruction of the object (left) and tomogram of a transparent optical microresonator (right)

Микроскоп обладает следующими техническими и метрологическими характеристиками: габаритные размеры не превышают 360 (длина)  $\times$  300 (ширина)  $\times$  495 (высота) мм; диапазон измерений высот — от  $10^{-8}$  до  $5 \cdot 10^{-5}$  м; приведенная относительная погрешность измерений — 0,01 %.

Следующий прибор — сканер-профилометр — использует в своей работе структурированный свет, который представляет собой систему проецируемых параллельных черных и белых полос. Сканер определяет форму объектов, имеющих диффузно-рассеивающую поверхность: о форме объекта судят по деформации полос при его освещении структурированным светом. Восстановление фазы для профилометра, где используется структурированный свет, проводят теми же методами, что и в интерферометрии: методами фазовых шагов и фурье-преобразования (FTP — Fourier Transform Profilometry) [5]. В методе фазовых шагов требуется регистрация как минимум трех интерференционных изображений объекта при различных значениях сдвига полос, поэтому его использование для исследования динамических объектов проблематично. Для метода фурье-преобразования достаточно одного изображения, поэтому его широко применяют

при изучении нестационарных объектов. Метод фурье-профилометрии обладает очевидным преимуществом при регистрации данных в реальном времени и 3D-измерениях динамических процессов. Основные этапы обработки полученных изображений методом фурье-преобразования включают:

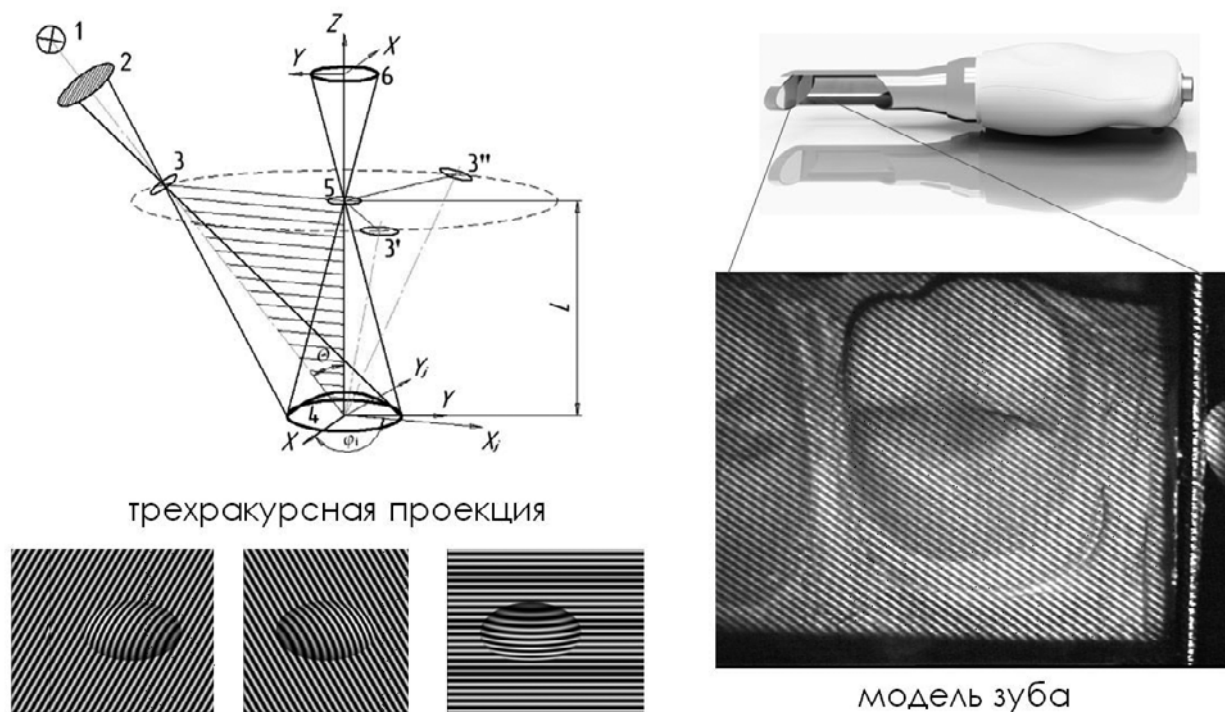
прямое преобразование Фурье интерферограммы объекта: так как изображение объекта промодулировано системой полос, его пространственный спектр будет иметь ярко выраженные пики (порядки) вблизи частот, кратных частоте полос;

пространственную фильтрацию спектра объекта полосовым фильтром, выделяющим только +1-й или -1-й порядок в спектре;

обратное преобразование Фурье, в результате которого получают матрицу комплексных чисел, аргументы которых равны искомой фазе.

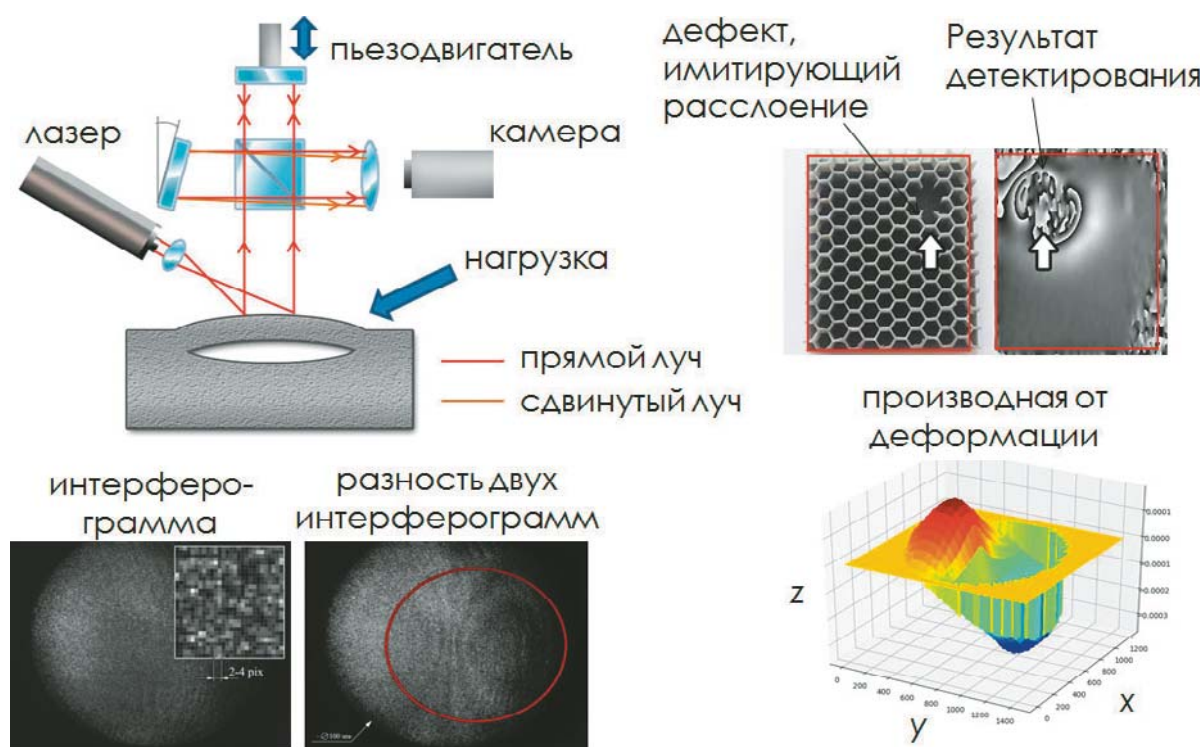
Для реконструкции формы поверхности объекта методом фурье-синтеза использовали много-ракурсную оптическую схему проекции полос, геометрические параметры которой обеспечивают одинаковые масштабные преобразования фазы в высоту объекта в каждом из ракурсов. На рис. 4 представлена трехракурсная система освещения объекта.

## оптическая схема проецирования полос



**Рис. 4.** Схема работы сканера-профилометра (слева): 1 — источник света; 2 — решетка; 3, 3', 3'' — объективы проецирующих каналов; 4 — объект измерения; 5 — объектив регистрирующего канала; 6 — плоскость регистратора; модель зуба в структурированном свете (справа)

**Fig. 4.** The optical scheme of the scanner-profilometer (left): 1 — light source; 2 — diffraction grating; 3, 3', 3'' — lenses of projection channels; 4 — object under study; 5 — lens of the registration channel; 6 — plane of detector; model of the tooth in structured light (right)



**Рис. 5.** Схема работы шерографа и исходные интерферограммы (слева); обнаружение дефекта при деформации изделия (справа)

**Fig. 5.** The optical scheme of the shearograph and interferograms: initial (left); and corresponding to strain-induced product flaw (right)



**Рис. 6.** Мера деформации и шерограмма (слева); меры для сканера-профилометра и результаты его калибровки (справа)  
**Fig. 6.** The loading device and the shearogram (left); cones for imitation of the surface shape and results of calibration (right)

Конструкция профилометра позволяет использовать его в стоматологии. Важно отметить, что аддитивные технологии применяют в современной стоматологии для создания хирургических шаблонов, элайнеров, брекет-систем, протезов и коронок.

Основные технические и метрологические характеристики сканера-профилометра: диапазон измерений высот — от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $10^{-2}$  м; приведенная относительная погрешность измерений — 0,5 %; габаритные размеры — не более  $235 \times 53 \times 50$  мм.

Третий прибор — шерограф — основан на методах спекл-интерферометрии, позволяющих получить производную поля деформации поверхности объектов. Шерография является интерференционным методом исследования деформаций шероховатых поверхностей и находит применение в авиационной и космической отраслях для поиска подповерхностных дефектов. Схема разработанного шерографа приведена на рис. 5. Оптическая система прибора формирует два поперечно сдвинутых пучка, каждый из которых создает изображение объекта в плоскости матрицы видеокамеры. Эти пучки параллельно интерферируют и выстраивают интерференционную картину — спекл-интерферограмму.

Основное применение шерографии — контроль подповерхностных дефектов композитных материалов [6]. Чтобы обнаружить дефект, необходимо нагрузить объект и сделать несколько экспозиций его поверхности: до и после деформации. Для расшифровки интерферограмм используют метод фазовых шагов. Для регистрации деформаций объект измерений должен находиться на расстоянии порядка  $4000 \pm 1000$  мм от шерографа, при этом объект измерений освещается лазером. В данной работе использовали лазерный источник излучения с длиной волны 532 нм и мощностью порядка 15 мВт.

Пример работы устройства приведен на рис. 5, иллюстрирующем обнаружение дефекта с плоской стороны пластины размерами  $55 \times$

$\times 45$  мм, одна сторона которой имела ячеистую структуру, изготовленную методом аддитивных технологий на 3D-принтере FormLabs. Для получения деформированного состояния пластины ее нагревали горячим воздухом. При нагревании пластины деформация ее лицевой стороны позволяла обнаружить локализацию и определить размер дефекта.

Шерограф обладает следующими техническими и метрологическими характеристиками: габаритные размеры не превышают  $310 \times 150 \times 100$  мм; диапазон измерений деформаций — от 1 до 100 мкм; погрешность измерений перемещений — не более  $\pm 0,5$  мкм для объектов с параметрами шероховатости  $Rz = 3 - 20$  мкм,  $Ra = 0,5 - 3,0$  мкм.

Для определения метрологических характеристик сканера-профилометра и шерографа были разработаны меры, воспроизводящие поверхность изделий сложной формы, а также поле деформаций изделий. Внешний вид мер и результаты калибровки приборов приведены на рис. 6. Мера деформации (нагрузочное устройство) представляет собой продавливаемую мембрану, а меры формы поверхности — конусы со ступенями.

## Заключение

Результаты калибровки показали, что порог чувствительности шерографа составляет 0,15 мкм, а диапазон измерений деформации — 8 мкм на одну экспозицию. Сканер-профилометр продемонстрировал отклонение формы измеряемой поверхности (СКО), равное 45 мкм. Интерференционный микроскоп показал высокую точность определения высоты до  $\pm 1,5$  нм по оси  $z$  и  $\pm 0,4$  мкм в латеральной плоскости. Указанные характеристики приборов позволяют обнаруживать дефекты различных типов и измерять их параметры. Таким образом, эти устройства могут быть интегрированы в процесс аддитивного про-

изводства и использованы для бесконтактного контроля качества изделий.

### Финансирование

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения соглашения № 14.625.21.0041 от 26.09.17 (уникальный идентификатор RFMEFI62517X0041).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Алешин Н. П., Мурашов В. В., Евгенов А. Г. и др. Классификация дефектов металлических материалов, синтезированных методом селективного лазерного сплавления, и возможности методов неразрушающего контроля для их обнаружения / Дефектоскопия. 2016. № 1. С. 48 – 55.
2. Klein J., Stern M., Franchin G., et al. Additive Manufacturing of Optically Transparent Glass / 3D Printing and Additive Manufacturing. 2015. Vol. 2. N 3. P. 92 – 105.
3. Vishnyakov G., Levin G., Minaev V., Nekrasov N. Advanced method of phase shift measurement from variances of interferogram / Appl. Opt. 2015. Vol. 54. N 15. P. 4797 – 4804.
4. Левин Г. Г., Минаев В. Л., Миньков К. Н. и др. Исследование внутренней структуры микрорезонаторов методом оптической томографии / Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 126. № 3. С. 305 – 310.
5. Zhang Z. H. Review of single-shot 3D shape measurement by phase calculation-based fringe projection techniques / Opt. Lasers Eng. 2012. Vol. 50. N 8. P. 1097 – 1106.
6. Xie X., Xu N., Sun J., et al. Simultaneous measurement of deformation and the first derivative with spatial phase-shift digital shearography / Opt. Commun. 2013. Vol. 286. P. 277 – 281.

### REFERENCES

1. Aleshin N. P., Murashov V. V., Evgenov A. G., et al. The classification of flaws of metal materials synthesized by the selective laser melting method and the capabilities of nondestructive testing methods for their detection / Russ. J. nondestruct. Test. 2016. Vol. 52. N 1. P. 38 – 43.
2. Klein J., Stern M., Franchin G., et al. Additive Manufacturing of Optically Transparent Glass / 3D Printing and Additive Manufacturing. 2015. Vol. 2. N 3. P. 92 – 105.
3. Vishnyakov G., Levin G., Minaev V., Nekrasov N. Advanced method of phase shift measurement from variances of interferogram / Appl. Opt. 2015. Vol. 54. N 15. P. 4797 – 4804.
4. Levin G. G., Minaev V. L., Min'kov K. N., et al. Studying the Internal Structure of Microcavities by Means of Optical Tomography / Opt. Spectrosc. 2019. Vol. 129. N 3. P. 226 – 231.
5. Zhang Z. H. Review of single-shot 3D shape measurement by phase calculation-based fringe projection techniques / Opt. Lasers Eng. 2012. Vol. 50. N 8. P. 1097 – 1106.
6. Xie X., Xu N., Sun J., et al. Simultaneous measurement of deformation and the first derivative with spatial phase-shift digital shearography / Opt. Commun. 2013. Vol. 286. P. 277 – 281.