

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 1 ч. II 2022
Том 88

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» входит
в список изданий, рекомендованных ВАК
при защите кандидатских и докторских
диссертаций, включён в международную
базу данных Scopus.

Учредитель

ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», 2022

Перепечатка материалов журнала «Заводская ла-
боратория. Диагностика материалов» допускает-
ся 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 20.01.2022
Формат 60 × 88 ¹/₈.
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 тор-
говой маркой ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ». Все
права охраняются законом.

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

СОДЕРЖАНИЕ

К 30-ЛЕТИЮ «ВМК-ОПТОЭЛЕКТРОНИКА»

- Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В., Семёнов З. В., Ващенко П. В. Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» 5
- Семёнов З. В., Дзюба А. А., Гаранин В. Г., Неклюдов О. А. Инструмент для диагностики спектральных комплексов и резервного копирования ПО «Атом» 15
- Ващенко П. В., Лабусов В. А., Шиманский Р. В. Апертурные характеристики линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 22
- Дзюба А. А., Лабусов В. А., Зарубин И. А. Новый атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-2000» 27
- Шевелев Г. А., Каменская Э. Н., Турмагамбетов Т. С., Каменский Н. Г. Золото в пиритах и сульфидах по данным сцинтилляционного анализа 34
- Баландина Н. П., Захарова М. Л. Итоги усовершенствования приближенно-количественного спектрального анализа горных пород 41
- Черевко А. С., Морозова А. А. Многоэлементный атомно-эмиссионный анализ горных пород, почв и золы растений с использованием дугового аргонового двухструйного плазмотрона и многоканального анализатора эмиссионных спектров 48
- Домбровская М. А., Лисиенко Д. Г., Бекмансурова Л. И. Разработка методики анализа топливной композиции на основе фторидов лития и бериллия методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии 58
- Савинов С. С., Титова А. Д., Зверьков Н. А., Дробышев А. И. Определение микроэлементов в жидких пробах с органической основой методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии 63
- Лёзова Т. А., Сарычева Н. А., Гаранин В. Г., Борисов А. В. Анализ алюминиевых сплавов с использованием атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 (Hilger Analytical), модернизированного многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС 69
- Шавекин А. С., Заякина С. Б., Жмодик С. М. Сравнение аналитических возможностей установки с дуговым двухструйным аргоновым плазмотроном и комплекса «Гранд-Поток» при определении редкоземельных элементов в геологических образцах методом атомно-эмиссионной спектрометрии 77
- Колосов Н. А., Болдова С. С., Лабусов В. А. Оценка возможности контроля температуры электротермического атомизатора по сигналам поглощения элементов 83

Редакционная коллегия:

Главный редактор

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

ГРИГОРОВИЧ Константин Всеволодович,
академик 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

КОТОУСОВ Андрей Георгиевич,
профессор Университета Аделаиды,
Австралия, Аделаида

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

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

МУРАВЕВ Дмитрий Николаевич,
профессор Автономного университета
Барселоны, 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, проф. докт. хим. наук Е. Г. ВИНОКУРОВ, акад. РАН
К. В. ГРИГОРОВИЧ, канд. хим. наук В. К. КАРАНДАШЕВ, 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 проф. докт. техн. наук Ю. Г. МАТВИЕНКО

Физические методы исследования и контроля — проф. докт.
физ.-мат. наук В. Г. КОСТИШИН (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. СЕРЕБ-
РЯНЫЙ, докт. техн. наук В. Г. ШЕВАЛДЫКИН

Редактор отдела Г. Р. ШУМКИН

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность —
чл.-корр. РАН С. М. БАРИНОВ, проф. докт. техн. наук Ж. М. БЛЕДНО-
ВА, чл.-корр. РАН 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, чл.-корр. РАН Н. А. МАХУ-
ТОВ, проф. докт. техн. наук Е. М. МОРОЗОВ, проф. докт. техн. наук
В. Н. ПЕРМЯКОВ, проф. докт. техн. наук И. А. РАЗУМОВСКИЙ

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

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

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

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Председатель докт. техн. наук Л. К. ИСАЕВ

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

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

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 1 P. II VOL. 88
2022

Published since 1932

Publisher Address:

JSC "Izdatel'stvo "TEST-ZL"
Baykov Institute
of Materials Science
49, Leninsky prosp.
Moscow 119334, Russia,
"Zavodskaya laboratoriya.
Diagnosticska 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 and is indexed by Scopus.

Founder

© TEST-ZL Publishing, LLC, 2022

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 20.01.2022
Format 60 × 88 1/8.
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

TO THE 30th ANNIVERSARY OF VMK-OPTOELEKTRONIKA

Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrochenko D. V., Semenov Z. V., Vashchenko P. V. Atom software for atomic spectral analysis.	5
Semenov Z. V., Dzyuba A. A., Garanin V. G., Neklyudov O. A. Tool for Diagnostics of Spectral Systems and Making Backups of Atom Software.	15
Vaschenko P. V., Labusov V. A., Shimansky R. V. Pixel response function of BLPP-2000 and BLPP-4000 photodetector arrays	22
Dzyuba A. A., Labusov V. A., Zarubin I. A. Grand-2000 — a new atomic-emission spectrometer	27
Shevelev G. A., Kamenskaya E. N., Turmagambetov T. S., Kamensky N. G. Gold in pyrites and sulfides by scintillation analysis	34
Balandina N. P., Zakharova M. L. Modified approximate quantitative spectral analysis of rocks	41
Cherevko A. S., Morozova A. A. Multielement atomic emission analysis of rocks, soils, and ash of plants with argon arc two-jet plasmotron and multichannel analyzer of emission spectra	48
Dombrovskaya M. A., Lisienko D. G., Bekmansurova L. I. Development of a method for analyzing a fuel composition based on lithium and beryllium fluorides by atomic emission arc spectrometry	58
Savinov S. S., Titova A. D., Zverkov N. A., Drobyshchev A. I. Determination of trace elements in liquid samples with organic matrix by arc atomic emission spectrometry	63
Lyozova T. A., Sarycheva N. A., Garanin V. G., Borissov A. V. Analysis of aluminum alloys using a Polyvac E980 (Hilger Analytical) atomic emission spectrometer modified using a MAES multi-channel analyzer of emission spectra	69
Shavekin A. S., Zayakina S. B., Zhmodik S. M. Comparison of the analytical capabilities of the facility with the arc double-jet argon plasmatron and the Grand-Potok complex in determining the REE content in geological samples by atomic emission spectrometry	77
Koloso N. A., Boldova S. S., Labusov V. A. Estimating the possibility of controlling the temperature of an electrothermal atomizer based on element absorption signals	83

Editorial Board:

Editor-in-chief

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

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

GRIGOROVICH Konstantin V.,

Academician 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 Introspectivity Institute "SPEKTR", Moscow, Russia

KOTOUSOV Andrei G.,

Prof., University of Adelaide, Australia

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

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**; Professor, Doctor of Chemical Sciences **E. G. Vinokurov**; Academician of RAS **K. V. Grigorovich**; Candidate of Chemical Sciences **V. K. Karandashev**; 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, Professor, Doctor of Technical Sciences Yu. G. MATVIENKO

Physical methods of research and monitoring — Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. G. Kostishin** (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 **S. M. Barinov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Zh. M. Blednova**; Corresponding Member of RAS **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**; Corresponding Member of RAS **N. A. Makhutov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **E. M. Morozov**; Professor, 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

К 30-летию «ВМК-Оптоэлектроника» To the 30th anniversary of VMK-Optoelektronika

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-5-14>

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АТОМНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА «АТОМ»

© Виктор Геннадьевич Гаранин¹, Олег Александрович Неклюдов^{1,2*},
Дмитрий Владимирович Петроченко¹, Захар Владимирович
Семёнов^{1,2}, Павел Владимирович Ващенко^{1,2}

¹ ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 1, к. 100;

*e-mail: oleg@vmk.ru

² Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 1.

*Статья поступила 9 октября 2021 г. Поступила после доработки 15 ноября 2021 г.
Принята к публикации 24 ноября 2021 г.*

Представлены возможности программного обеспечения «Атом», входящего в состав спектрального аналитического оборудования производства компании «ВМК-Оптоэлектроника». Показаны варианты измерения интенсивности линий в спектрах, полученных с использованием различных источников возбуждения — ИСП, микроволновая плазма, дуговой и искровой разряд в воздушной или аргоновой среде и др. Описаны процедуры, обеспечивающие прослеживаемость результатов измерений. Кратко описаны этапы вычислений — от интенсивности спектральной линии до содержания элемента в пробе, а также расчет статистических показателей и метрологический контроль методики измерения согласно ГОСТ Р ИСО 5725. Развитые средства экспорта данных не только позволяют организовать передачу результатов во внешние информационные системы, но и расширяют функциональные возможности программы, опираясь на взаимодействие с другими приложениями. В программном обеспечении «Атом» представлено несколько методов спектрального анализа, в том числе с временным разрешением (сцинтилляция, абсорбция, анализ неметаллических включений). В виде отдельных дополнительных инструментов предложены методики качественного и полуколичественного анализа. Комплект поставки программного пакета «Атом» содержит вспомогательные информационные системы: базу данных спектральных линий, марочник сплавов, каталог стандартных образцов с аттестованными содержаниями элементов, а также базу данных нормативных значений метрологических характеристик методов измерения. Отличительной особенностью программного обеспечения «Атом» является продуманный интерфейс пользователя, позволяющий с высокой производительностью работать с любым спектроаналитическим оборудованием. Современная модульная архитектура программы позволяет эффективно управлять сложностью проекта и вести независимую разработку отдельных компонент с использованием подходящих инструментов.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия; атомно-абсорбционная спектрометрия; спектрометр; анализатор спектров МАЭС; линейка фотодетекторов; одновременное определение элементов.

“ATOM” SOFTWARE FOR ATOMIC SPECTRAL ANALYSIS

© Viktor G. Garanin¹, Oleg A. Neklyudov^{1,2*}, Dmitry V. Petrochenko¹,
Zakhar V. Semenov^{1,2}, Pavel V. Vashchenko^{1,2}

¹ VMK-Optoelektronika, 1-100, prosp. Akademika Koptyuga, Novosibirsk, 630090, Russia; *e-mail: oleg@vmk.ru

² Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 1, prosp. Akademika Koptyuga, Novosibirsk, 630090, Russia.

Received October 9, 2021. Revised November 15, 2021. Accepted November 24, 2021.

The capabilities of the Atom software used in the spectral analytical equipment manufactured by the VMK-Optoelektronika company are presented. Spectral measurements using various sources — inductively coupled plasma, microwave plasma, arc and spark discharge in air or argon atmosphere, atomic absorption, etc. — are discussed. Procedures allowing the traceability of measurement results are described.

The calculation steps starting with calculation of the spectral line intensity to determination of the element content in the sample are briefly considered, as well as the estimation of statistical indicators and the metrological control of the measurement procedure according to GOST R ISO 5725. The advanced data export tools allow the transfer of results to external information systems, and, moreover, expand the functionality of the program through interaction with other applications. Various options for printing out using compact and extended presentations of results in the form of reports are available. The Atom software covers several methods of spectral analysis, including time-resolved spectrometry (scintillation, absorption, and analysis of non-metallic inclusions). Methods of qualitative and semi-quantitative analysis are offered in the form of separate additional tools. The Atom software distribution kit contains auxiliary information systems: a database of spectral lines, an alloy grade guide, a catalog of standard samples with certified elemental composition, and a database of the standard metrological characteristics of measurement methods. A distinctive feature of the Atom software is a well-thought-out user interface for the operation of any spectral-analytical equipment with high performance. The modern modular architecture of the program provides effective management of the project complexity and enables independent development of individual components using suitable tools.

Keywords: atomic emission spectrometry; atomic absorption spectrometry; spectrometer; spectrum analyzer MAES; photodetector arrays; simultaneous determination of elements.

Введение

В настоящее время в аналитических лабораториях России и стран СНГ широко используют спектральные комплексы для атомно-эмиссионного анализа с многоканальными анализаторами эмиссионных спектров (МАЭС) [1 – 3]. Эти комплексы работают под управлением программного обеспечения (ПО) «Атом» [4], которое входит в состав анализаторов МАЭС. Развитие метода сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии (САЭС) [5 – 7] и определения неметаллических включений в металлических сплавах ме-

тодом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением [8] потребовало создания новых быстродействующих и высокочувствительных фотодетекторов [9, 10] и соответствующих инструментов в ПО «Атом» для работы с временными последовательностями из десятков тысяч спектров. Создание атомно-абсорбционных спектрометров с анализаторами МАЭС [11], спектрометров с микроволновой плазмой [12, 13] и индуктивно-связанной плазмой [14], оснащение спектрометров автодозаторами, видеоканерами, сканерами штрих-кодов и другими устрой-

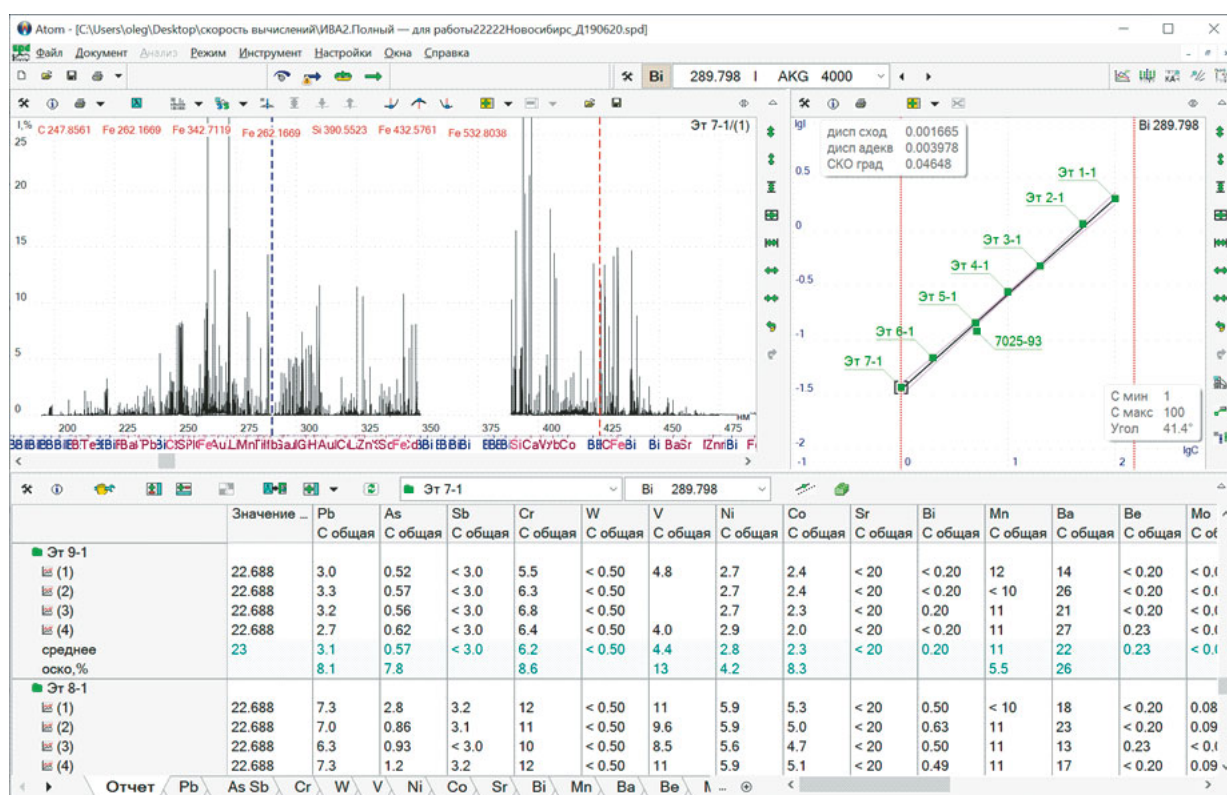


Рис. 1. Внешний вид главного окна программы «Атом»

Fig. 1. View of the main window of the «Atom» program

ствами потребовало соответствующего развития ПО «Атом».

Цель данной работы — ознакомление специалистов с современным уровнем программного обеспечения атомного спектрального анализа «Атом».

ПО «Атом» работает в операционной системе Microsoft Windows версий XP, Vista, 7, 8 и 10. «Атом» позволяет с высокой эффективностью решать как рутинные, так и нестандартные аналитические задачи, предоставляя оператору широкий набор универсальных и специализированных инструментов (рис. 1).

Управление спектральным комплексом

Для измерения интенсивности в спектре программа оснащена стандартным модулем, позволяющим задавать универсальные параметры режима измерения, такие как базовая экспозиция, время обжига и общее время измерения. Для управления специфическими частями конкретного спектрального комплекса служит набор допол-

нительных модулей: «Генератор Везувий-3», «Аргоновый штатив» (рис. 2), «Программно-управляемый лазер», «Видеокамера», «Атомно-абсорбционный спектрометр» (рис. 3), «СВЧ спектрометр» (рис. 4), «Автоматический дозатор» (рис. 5) и др.

Модули управления обеспечивают согласованную работу частей комплекса, осуществляют индикацию, стабилизацию и запись таких параметров как температура, давление, ток разряда, поток газа, уровень вакуума, межэлектродное расстояние (см. рис. 2 – 4) и др.

Помимо ручного запуска измерения с экрана компьютера или от внешнего пульта, существуют различные варианты автоматизированных измерений, включая использование автодозаторов (см. рис. 4, 5).

Возможности универсального модуля «Автоматические измерения» (рис. 6) позволили интегрировать спектрофотометр «Колибри-2» в систему автоматического контроля непрерывных тех-

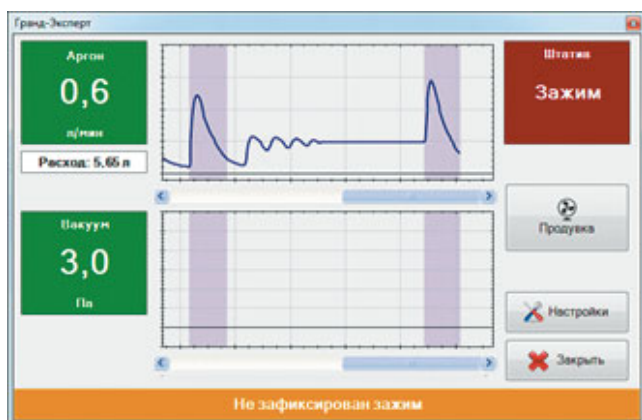


Рис. 2. Модуль управления «Аргоновый штатив»

Fig. 2. “Argon rack” control module

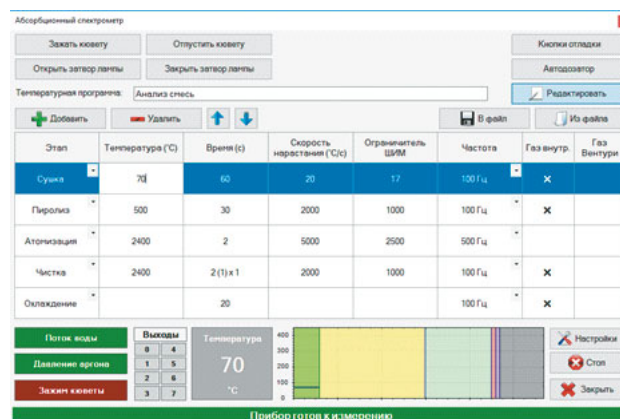


Рис. 3. Модуль управления «Атомно-абсорбционный спектрометр»

Fig. 3. “Atomic absorption spectrometer” control module

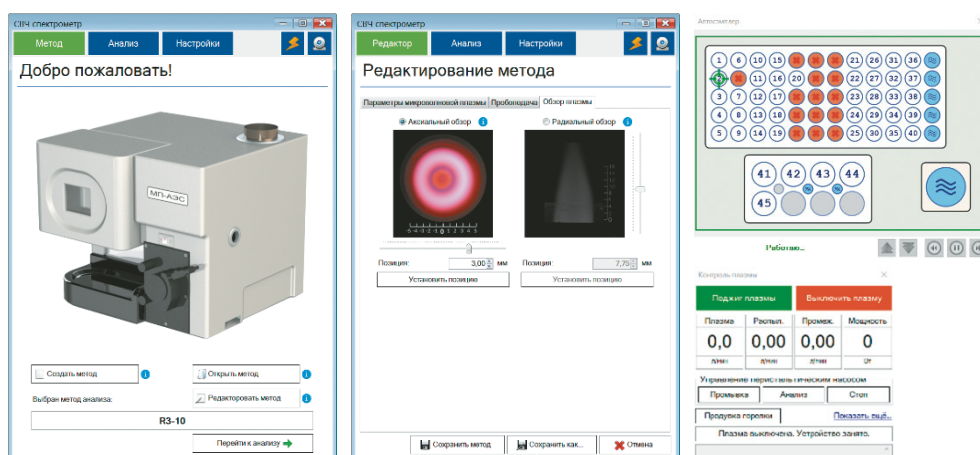


Рис. 4. Модуль управления микроволновой плазмой «СВЧ спектрометр»

Fig. 4. “Microwave spectrometer” module for controlling microwave plasma

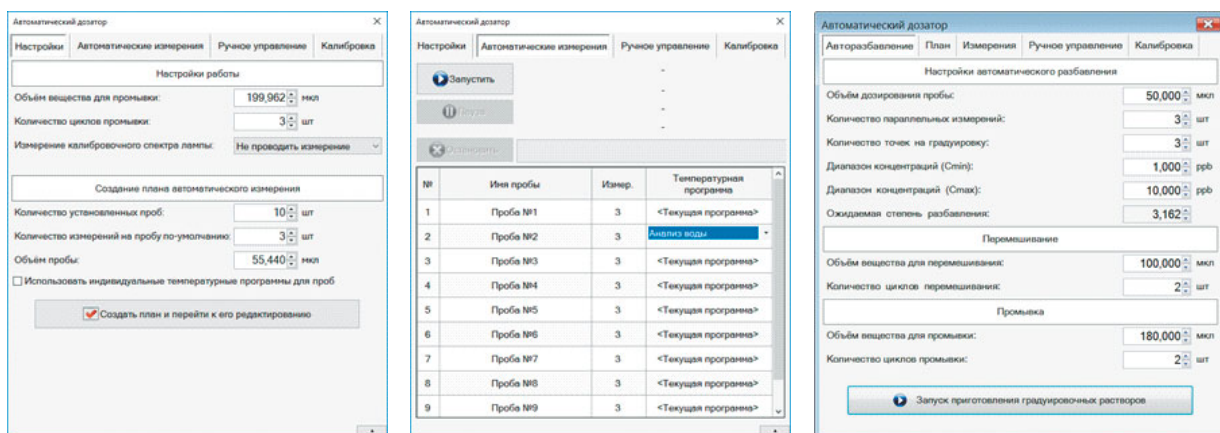


Рис. 5. Модуль «Автоматический дозатор»

Fig. 5. "Autosampler" module

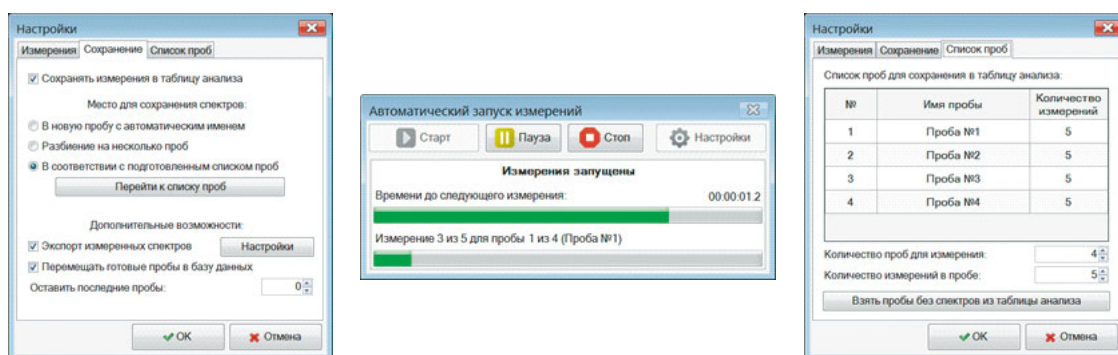


Рис. 6. Модуль «Автоматические измерения»

Fig. 6. "Automatic measurements" module

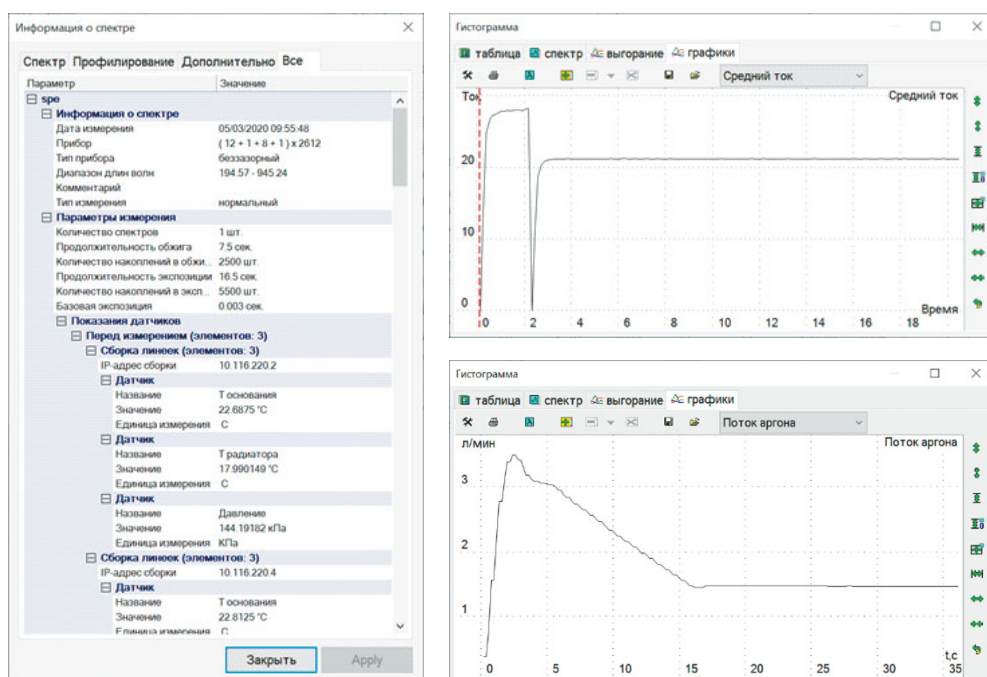


Рис. 7. Записанные значения и графики параметров

Fig. 7. Recorded values and graphs of parameters

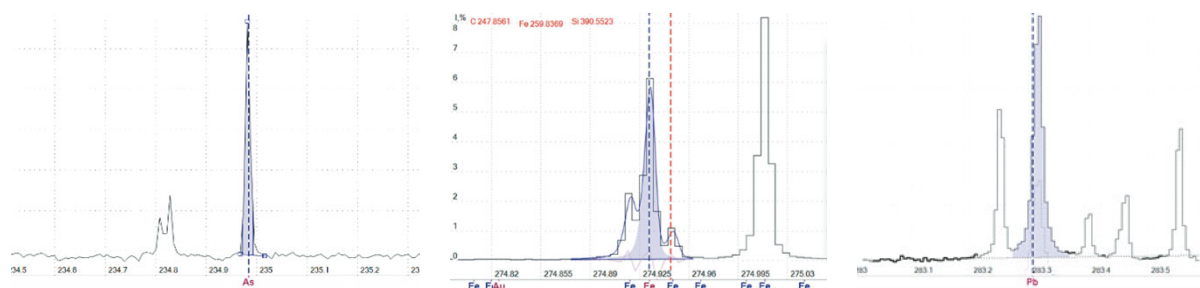


Рис. 8. Различные варианты вычисления интенсивности линии

Fig. 8. Various options for calculating the line intensity

Палладий 2016

в соответствии с МИХА № 012-C-2016

Разрешить редактировать

Переименовать

Н1 4 Н2 2

Элем	(C min)	C max	Δ	CR(N1)	CR(N1+N2)	δ st	R lab	Комментарий
Ag	0.0004	0.0005	0.00016	0.0004	0.00044	0.00016	0.00018	
Ag	0.0005	0.0007	0.00022	0.00053	0.00059	0.00022	0.00024	
Ag	0.0007	0.001	0.0003	0.0007	0.0008	0.0003	0.0003	
Ag	0.001	0.0015	0.0006	0.0011	0.0012	0.0006	0.0008	
Ag	0.0015	0.002	0.0008	0.0015	0.0017	0.0008	0.001	
Ag	0.002	0.003	0.0011	0.0022	0.0025	0.0011	0.0014	
Ag	0.003	0.005	0.0017	0.0033	0.0037	0.0017	0.0021	
Ag	0.005	0.007	0.003	0.005	0.005	0.003	0.004	
Ag	0.007	0.01	0.004	0.006	0.007	0.004	0.005	
Al	0.0007	0.001	0.0003	0.0007	0.0008	0.0003	0.0003	
Al	0.001	0.0015	0.0006	0.0011	0.0012	0.0006	0.0008	
Al	0.0015	0.002	0.0008	0.0015	0.0017	0.0008	0.001	
Al	0.002	0.003	0.0011	0.0022	0.0025	0.0011	0.0014	

базовый ГОСТ Р ИСО 5725 результат

Рис. 9. Режим «Нормативы»

Fig. 9. "Standards" mode

Результат оперативного контроля погрешности

элемент	C	Cco	C-Cco	δ st	результат
Лист 1					
Ag	338.289	0.0082	0.00786	0.00034	0.0025 Удовл.
Al	309.2708	0.018	0.0161	0.0019	0.003 Удовл.
Au	312.2784	0.024	0.0311	0.0071	0.003 Неуд.
Bi	306.772	0.0072	0.00781	0.00061	0.0025 Удовл.
Ca	317.9332	0.017	0.0157	0.0013	0.003 Удовл.
Ca	396.8469	0.018	0.0157	0.0023	0.003 Удовл.
Fe	296.6898	0.033	0.0313	0.0017	0.004 Удовл.
Fe	302.1073	0.032	0.0313	0.0007	0.004 Удовл.
Fe	304.7605	0.033	0.0313	0.0017	0.004 Удовл.
Ir	292.479	0.036	0.0312	0.0048	0.01 Удовл.
Ir	322.078	0.036	0.0312	0.0048	0.01 Удовл.
Mg	277.9829	0.019	0.0156	0.0034	0.005 Удовл.
Mg	279.5528	0.017	0.0156	0.0014	0.005 Удовл.

повторяемость

OK 24 не удовл. 11

всего 37 не вычислен 2

Отчет

< Back Finish Help

Рис. 10. Оперативный контроль погрешности

Fig. 10. On-line error monitoring

нологических процессов производства. Значения интенсивности в спектре измеряются с заданной периодичностью, записываются в базу данных и экспортируются в систему контроля предприятия.

Устойчивость результатов измерений обеспечивается стабилизацией и коррекцией таких параметров, как температура приемников излучения, калибровка по длинам волн, уровень темного сигнала, спектр источника излучения.

Наряду со спектром сохраняются все заданные параметры измерения, показания датчиков, значения коррекций, записанные графики и изображения, а также калибровочные сигналы — темновой сигнал, спектр излучения источника (для спектров пропускания или поглощения) и спектр контрольного опыта, что обеспечивает прослеживаемость результатов измерений (рис. 7).

Вычисление результатов

При занесении спектра в таблицу анализа выполняется расчет аналитических сигналов и содержаний заданных химических элементов. Первый этап — анализ окружения каждой спектральной линии из таблицы анализа и вычисление интенсивности за вычетом фонового излуче-

ния и мешающих линий (рис. 8). Второй этап — вычисление аналитической интенсивности с учетом внутреннего стандарта и коэффициентов межэлементных влияний и определение содержания по ранее построенной градуировочной зависимости. Последний этап — объединение результатов определения элемента по нескольким аналитическим линиям.

В таблице анализа приведены рассчитанные статистические показатели: среднее значение, медиана, размах, среднееквадратическое отклонение, доверительный интервал, повторяемость и погрешность. Контроль точности и прецизионности результатов измерений осуществляется по заданным нормативным значениям из методики измерения согласно ГОСТ Р ИСО 5725 (рис. 9).

Результат оперативного контроля погрешности измерений (рис. 10) можно вывести на печать в виде отдельной формы отчета.

Программа «Атом» позволяет задавать параметры вычислений, в том числе список анализируемых линий, для достижения оптимальных результатов без проведения повторных измерений. Такая возможность особенно ценна на этапе от-

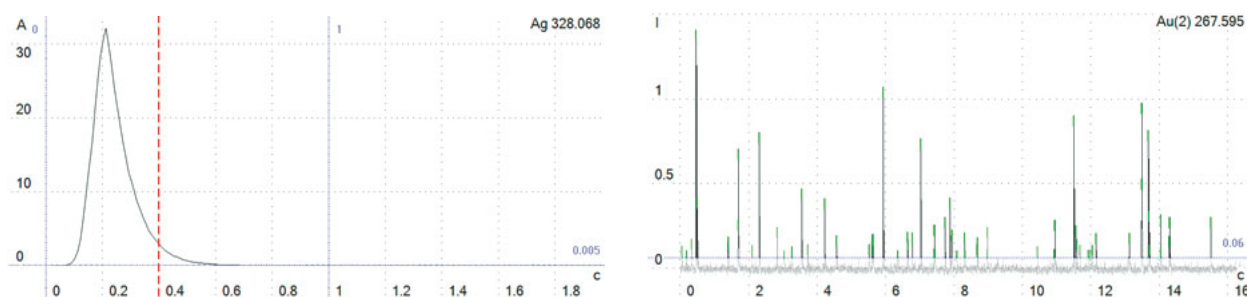


Рис. 11. Зависимость интенсивности от времени (абсорбция и сцинтилляция)

Fig. 11. The intensity dependence versus time (absorption and scintillation)

Элемент	Концентрация (оценка)
Pt (Платина)	1.3 %
Au (Золото)	0.11 %
Ni (Никель)	0.075 %
Ca (Кальций)	0.059 %
Al (Алюминий)	0.058 %
Rh (Родий)	0.046 %
Pd (Палладий)	0.045 %
Fe (Железо)	0.042 %
Mg (Магний)	0.026 %
Ru (Рутений)	0.026 %
Zn (Цинк)	0.02 %
Si (Кремний)	0.02 %
Mn (Марганец)	0.018 %
Pb (Свинец)	0.015 %
Sb (Сурьма)	0.0093 %
Ir (Иридий)	0.0057 %
Cu (Медь)	0.0048 %

Рис. 12. Полуколичественный анализ

Fig. 12. Semi-quantitative analysis

ладки новой методики или в случае выполнения нестандартного анализа.

Методы спектрального анализа

В ПО «Атом» представлено несколько методов спектрального анализа:

- 1) атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС);
- 2) сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия (САЭС) [5 – 7, 10];
- 3) атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) с источником непрерывного спектра [11];
- 4) определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым возбуждением спектра [8];
- 5) количественный молекулярный спектральный анализ (МСА) по спектрам поглощения — спектрофотометрия [15].

Возможность эффективной работы с использованием спектральных методов с временным разрешением (САЭС, ААС, анализ неметаллических включений) обеспечивается использованием современной 64-битной архитектуры с распределением данных и потоков выполнения на все вы-

числительные ядра процессора (рис. 11). Часть программы, работающая в режиме реального времени, реализована напрямую в командах процессора (набор инструкций SSE4.2) с использованием векторизованных версий алгоритмов.

В виде отдельных дополнительных инструментов предложены методики качественного и полуколичественного анализа (рис. 12): метод появления и усиления линий; метод трех линий; метод кросс-корреляционного качественного анализа.

Интерфейс пользователя

Отличительной особенностью ПО «Атом» является продуманный интерфейс пользователя, позволяющий с высокой производительностью работать с любым современным спектроаналитическим комплексом. Основные возможности программы сгруппированы в нескольких разделах:

- 1) «главное окно» — базовые и универсальные функции, реализованные в окнах спектра, градуировочного графика и таблицы анализа;
- 2) «инструменты» — дополнительные и специализированные функции (например, «Качественный анализ», «Мешающие линии», «Диаграмма содержаний», «Поиск аналитических линий»);
- 3) отдельные «режимы» работы программы, например, «Лаборант», «Отчет», «Профилирование», «Образцы сравнения», «Нормативы», «База данных результатов анализа».

Удобство, простота и эргономичность интерфейса достигаются с помощью оригинальных элементов: такие компоненты, как график, спектр, градуировочный график, таблица анализа, являются собственными разработками компании. Многие стандартные элементы управления были значительно дополнены и усовершенствованы — контекстное меню, кнопка, окно сообщений, всплывающая подсказка, комбинированный выпадающий список (рис. 13).

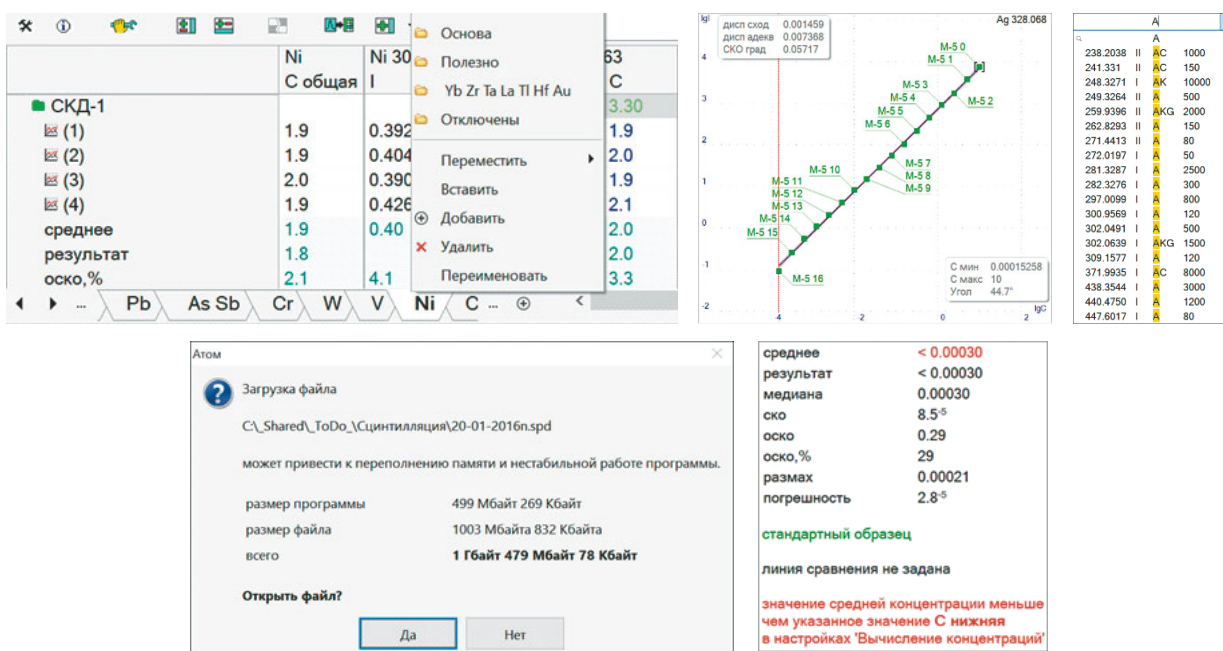


Рис. 13. Элементы интерфейса: таблица анализа с закладками и контекстным меню, градуировочный график, табулированный выпадающий список со встроенным поиском, окно сообщений, всплывающая подсказка

Fig. 13. The interface elements: analysis Table with tabs and context menu, calibration graph, tabulated drop-down list with built-in search, message box, and tooltip

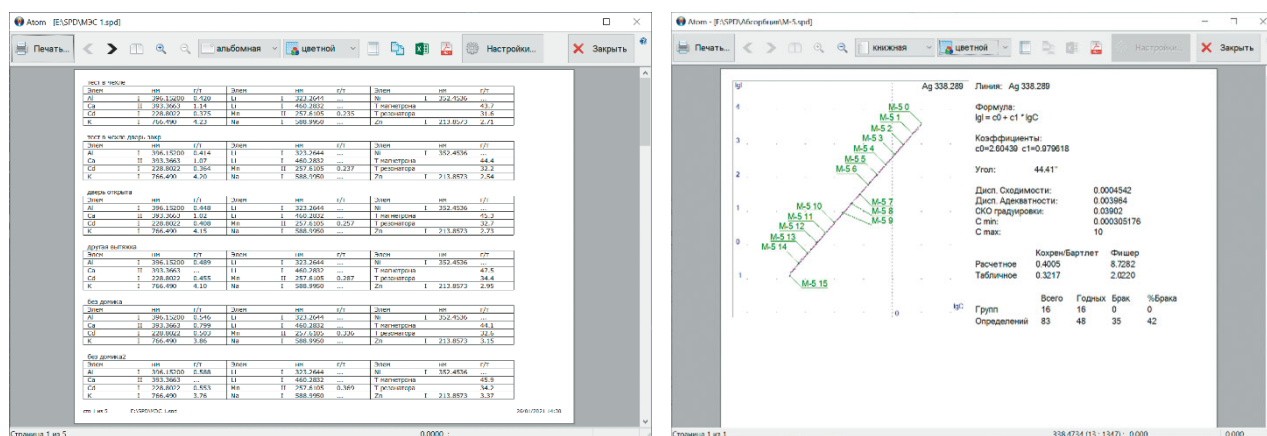


Рис. 14. Стандартный отчет, печать градуировочного графика

Fig. 14. Standard report and printing of a calibration graph

Отчеты и экспорт

Вывод на печать предлагает различные варианты компактных и расширенных представлений результатов в виде отчетов — «Стандартный отчет» и «Печать градуировочного графика» (рис. 14), «Градуировочные графики», «Сцинтилляция», «Оперативный контроль погрешности» (рис. 15), «Печать спектра», отчет режима «Анализ» базы данных результатов анализа. Реализован полнофункциональный режим предварительного просмотра перед печатью. Отчет может быть сохранен в виде отдельного файла в формате PDF (Portable Document Format), в том чис-

ле в автоматическом режиме после вывода на печать.

Табличные формы отчетов могут передаваться в программу Microsoft Excel. Применяя XLS-файл в качестве шаблона, можно сформировать отчет с использованием возможностей пакета Microsoft Office.

Развитые средства экспорта данных позволяют не только организовать передачу результатов во внешние информационные системы, но и расширяют функциональные возможности программы, опираясь на взаимодействие с другими приложениями:

Рис. 15. Результат оперативного контроля погрешности измерений в виде отчета в Excel

Fig. 15. The result of on-line measurement error monitoring in the form of an Excel report

1) копирование в буфер обмена (рис. 16) предоставляет стандартный способ переноса информации из таблицы анализа в любое другое приложение;

2) генерация отчетов в Microsoft Excel (см. рис. 15) решает не только задачу оформления перед печатью, но и дает возможность организовать нестандартную обработку и метрологический контроль результатов анализа;

3) экспорт результатов в формате XML (eXtensible Markup Language) — современный универсальный способ автоматической передачи данных в любую информационную систему, например, в базу данных предприятия (см. рис. 16);

4) передача данных в среду «Matlab» используется инженерами предприятия для разработки экспериментальных алгоритмов;

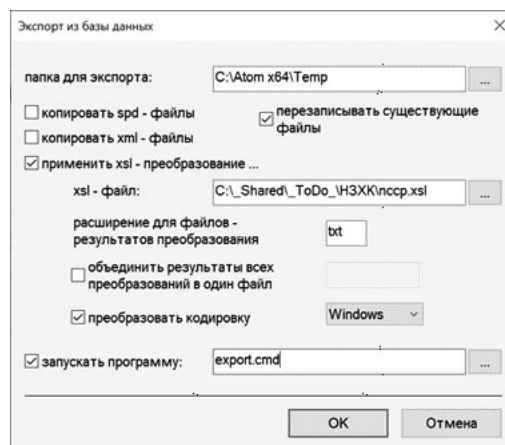
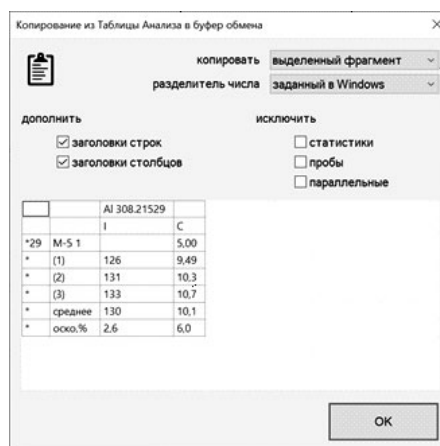


Рис. 16. Копирование из таблицы анализа в буфер обмена, настройки автоматического экспорта результатов

Fig. 16. Copying from the analysis Table to the clipboard and automatic data export settings

5) взаимодействие с Python дает возможность вести разработку модулей программы на высокоуровневом языке программирования общего назначения с использованием обширных библиотек алгоритмов, математических методов и компонентов интерфейса.

Рис. 17. Марочник и база данных спектральных линий

Fig. 17. Alloy grade guide and database of spectral lines

Дополнительные возможности

Комплект поставки программного пакета «Атом» содержит вспомогательные информационные системы: база данных спектральных линий и марочник сплавов (рис. 17), каталог стандартных образцов с аттестованными содержаниями элементов, а также база данных нормативных значений метрологических характеристик методов измерения (см. рис. 9).

Стоит отдельно отметить некоторые оригинальные разработки компании в рамках ПО «Атом»: автоматическая калибровка спектрального комплекса по длинам волн [16] (рис. 18); оснащение приборов видеоканерами; возможность применения сканера штрих-кода для автоматизации ввода идентификаторов проб.

Программа построена по модульной архитектуре, отдельные модули выполнены с помощью различных технологий — Assembler, C, Win API, C++, COM, MFC, C#, WinForms, WPF, Python. Такая гетерогенная структура проекта потребовала построения развитых средств развертывания программного обеспечения: автоматизированная система сборки, инсталлятор, отслеживание и обновление версий, тестирование на совместимость, самодиагностика и конфигуратор приложения (рис. 19).

Заключение

Таким образом, показаны основные особенности и преимущества программы «Атом», а также главные достижения последних нескольких лет разработки.

Так, выпуск 64-битной версии программы позволил снять ограничение на объем регистрируемых последовательностей спектров и существенно ускорить их обработку, что особенно важно в сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии и при определении неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искро-

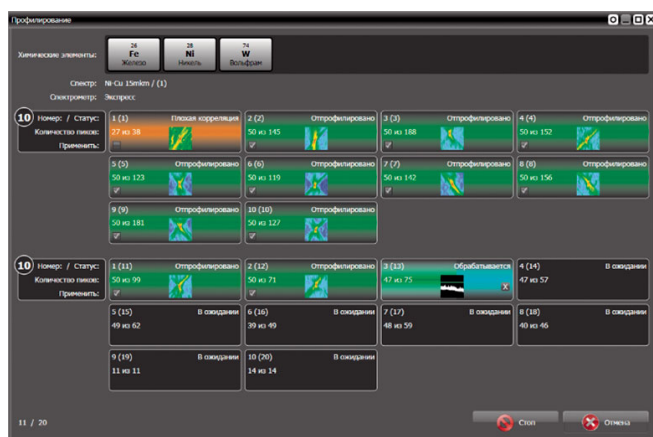


Рис. 18. Процесс автоматической калибровки по длинам волн

Fig. 18. Process of automatic wavelength calibration

вым возбуждением спектра. Создание атомно-абсорбционных спектрометров с анализаторами МАЭС, спектрометров с микроволновой плазмой и индуктивно-связанной плазмой, оснащение спектрометров автодозаторами, видеоканерами и другими дополнительными устройствами требовали разработки и внедрения соответствующих инструментов и модулей.

ПО «Атом» является важной частью спектрального аналитического комплекса, и его развитие расширяет аналитические возможности комплекса в целом.

ПО «Атом» разрабатывают высококвалифицированные специалисты с применением передовых технологий. Современная модульная архитектура программы позволяет эффективно управлять сложностью проекта и вести независимую разработку отдельных компонент с использованием наиболее подходящих инструментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабузов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Сове-

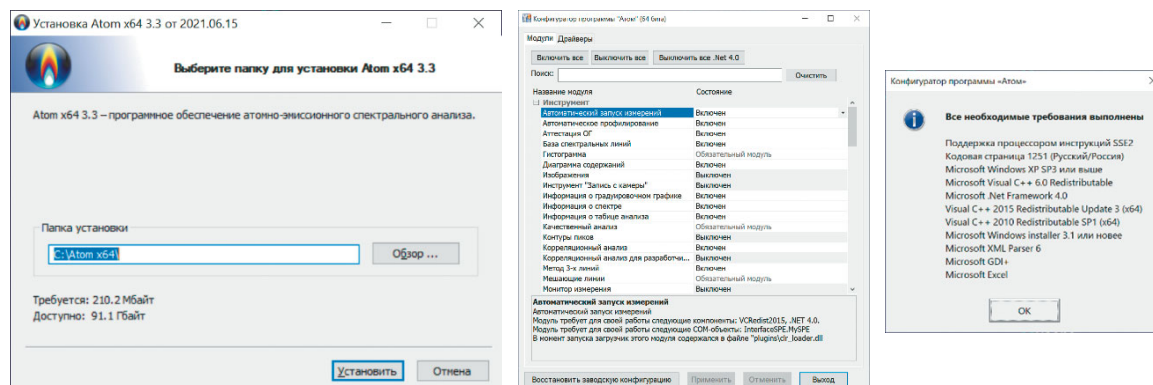


Рис. 19. Инсталлятор; конфигуратор; тестирование на совместимость

Fig. 19. Installer; configurator; testing for compatibility

- менное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
2. **Путьмаков А. Н., Попов В. И., Лабусов В. А., Борисов А. В.** Новые возможности модернизированных спектральных приборов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спецвыпуск. С. 26 – 28.
 3. **Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Зарубин И. А.** Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 15 – 20. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-15-20
 4. **Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др.** Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 103 – 111. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-103-111
 5. **Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Васильева И. Е.** Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением / Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 24 – 33.
 6. **Шевелев Г. А., Василенко Л. И., Каменская Э. Н. и др.** Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 38 – 45. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44
 7. **Дзюба А. А., Лабусов В. А., Васильева И. Е. и др.** Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических пробах / Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 1. С. 6 – 15. DOI: 10.15826/analitika.2017.21.1.001
 8. **Бокк Д. Н., Лабусов В. А.** Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 12. С. 5 – 19. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-5-19
 9. **Бабин С. А., Селюнин Д. О., Лабусов В. А.** Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. 2. С. 96 – 102. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-96-102
 10. **Дзюба А. А., Лабусов В. А., Бабин С. А.** Анализаторы МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 в сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии / Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 1. С. 35 – 42. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.005
 11. **Labusov V. A., Boldova S. S., Selyunin D. O., et al.** High-resolution continuum-source electrothermal atomic absorption spectrometer for simultaneous multi-element determination in the spectral range of 190 – 780 nm / J. Anal. At. Spectrom. 2019. Vol. 34. P. 1005 – 1010. DOI: 10.1039/c8ja00432c
 12. **Пелипасов О. В., Лабусов В. А., Путьмаков А. Н. и др.** Спектрометр с микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа / Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 1. С. 24 – 34. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.004
 13. **Пелипасов О. В., Лабусов В. А., Путьмаков А. Н.** Атомно-эмиссионные спектрометры с азотной микроволновой плазмой. — Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2021. — 211 с. <http://www.vmk.ru/publications.html> (дата обращения 9.10.2021)
 14. **Пелипасов О. В., Лохтин Р. А., Лабусов В. А., Пелевина Н. Г.** Аналитические возможности спектрометра «Гранд» при анализе растворов с использованием индуктивно-связанной плазмы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 82 – 85. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-82-85
 15. **Булатов М. И., Калинин И. П.** Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1986. — 432 с.
 16. **Панкратов С. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Ващенко П. В.** Автоматическая градуировка спектрометров с анализаторами МАЭС по длинам волн (профилирование) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 128 – 134.

REFERENCES

1. **Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R.** Multi-channel analyzers of atomic emission spectra: Current state and analytical potentials / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 7. P. 632 – 641. DOI: 10.1134/S1061934812070040
2. **Putmakov A. N., Popov V. I., Labusov V. A., Borisov A. V.** New possibilities of modernized spectral instruments / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special Issue. P. 26 – 28 [in Russian].
3. **Labusov V. A., Garanin V. G., Zarubin I. A.** New Spectral Complexes Based on MAES Analyzers / Inorg. Mater. 2018. Vol. 54. N 14. P. 1443 – 1448. DOI: 10.1134/S0020168518140133
4. **Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrochenko D. V., et al.** «Atom» software for atomic spectral analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 103 – 111 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-103-111
5. **Shabanova E. V., Bus'ko A. E., Vasil'eva I. E.** Scintillation arc atomic emission analysis of powder samples using maes with high temporal resolution / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 24 – 33 [in Russian].
6. **Shevelev G. A., Vasilenko L. I., Kamenskaya E. N., et al.** Noble and rare metals in some coal deposits of Kazakhstan / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 38 – 45 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44
7. **Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasil'eva I. E., et al.** Analytical capabilities of «Grand-Potok» spectral system for the scintillation determination of gold and silver in geological samples / Analit. Kontrol'. 2017. Vol. 21. N 1. P. 6 – 15 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2017.21.1.001
8. **Bock D. N., Labusov V. A.** Determination of Nonmetallic Inclusions in Metal Alloys by the Method of Spark Atomic Emission Spectroscopy (Review) / Inorg. Mater. 2019. Vol. 55. N 14. P. 1415 – 1427. DOI: 10.1134/S0020168519140012
9. **Babin S. A., Selyunin D. O., Labusov V. A.** High-Speed Multichannel MAES Analyzers Based on BLPP-2000 and BLPP-4000 Photodetector Arrays / Inorg. Mater. 2020. Vol. 56. N 14. P. 1431 – 1435. DOI: 10.1134/S0020168520140022
10. **Dzyuba A. A., Labusov V. A., Babin S. A.** Testing of MAES analyzers with BLPP-2000 and BLPP-4000 photodetector linear arrays in a «Grand-Potok» spectral system / Analit. Kontrol'. 2019. Vol. 23. N 1. P. 35 – 42 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.005
11. **Labusov V. A., Boldova S. S., Selyunin D. O., et al.** High-resolution continuum-source electrothermal atomic absorption spectrometer for simultaneous multi-element determination in the spectral range of 190 – 780 nm / J. Anal. At. Spectrom. 2019. Vol. 34. P. 1005 – 1010. DOI: 10.1039/c8ja00432c
12. **Pelipasov O. V., Labusov V. A., Put'makov A. N., et al.** GRAND-MP — microwave plasma-atomic emission spectrometer / Analit. Kontrol'. 2019. Vol. 23. N 1. P. 24 – 34 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.004
13. **Pelipasov O. V., Labusov V. A., Putmakov A. N.** Atomic emission spectrometers with nitrogen microwave plasma. — Novosibirsk: Izd. NSTU, 2021. — 211 p. [in Russian]. <http://www.vmk.ru/publications.html> (accessed October 9, 2021).
14. **Pelipasov O. V., Lokhtin R. A., Labusov V. A., Pelevina N. G.** Analytical Capabilities of a Grand Spectrometer in Analysis of Solutions Using Inductively Coupled Plasma / Inorg. Mater. 2020. Vol. 56. N 14. P. 1446 – 1449. DOI: 10.1134/S0020168520140113
15. **Bulatov M. I., Kalinkin I. P.** A practical guide to photometric methods of analysis. — Leningrad: Khimiya, 1986. — 432 p. [in Russian].
16. **Pankratov S. V., Labusov V. A., Neklyudov O. A., Vashchenko P. V.** Automatic Wavelength Calibration of the Spectrometers with MAES Analyzers (Profiling) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 128 – 134 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-15-21>

ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ СПЕКТРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ И РЕЗЕРВНОГО КОПИРОВАНИЯ ПО «АТОМ»

© Захар Владимирович Семёнов^{1,2*}, Анатолий Александрович Дзюба^{1,2}, Виктор Геннадьевич Гаранин², Олег Александрович Неклюдов^{1,2}

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 1.

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 1, к. 100;

*e-mail: info@vmk.ru

*Статья поступила 9 октября 2021 г. Поступила после доработки 15 ноября 2021 г.
Принята к публикации 24 ноября 2021 г.*

Цель данной работы состояла в создании инструмента для формирования и отправки диагностических отчетов и резервных копий программного обеспечения спектральных комплексов на основе многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС, управляемых с помощью ПО «Атом». Был составлен список параметров и характеристик спектрального комплекса, доступных программному обеспечению, которые могут быть полезны для диагностики неисправностей. Наиболее существенными в данном случае являются: информация об установленном ПО «Атом» и об операционной системе; настройки самого ПО «Атом» и всех его модулей; настройки регистрации спектров анализатором МАЭС; отчеты о сбоях и вспомогательные данные, которые доступны в файлах со спектральными данными. В соответствии с данным списком был разработан новый программный инструмент «AtomReport», который позволяет формировать отчеты о работе прибора и его настройках, а также делать резервные копии программного обеспечения. Диагностика на основе формируемых отчетов позволяет выявлять некорректные настройки анализа, регистрации спектров или их математической обработки, а также воспроизводить и устранять неисправности в самом программном обеспечении. В работе представлены практические примеры улучшения характеристик результатов анализа благодаря проведению удаленной диагностики оборудования. Механизм создания резервных копий ПО «Атом» повышает стабильность работы комплекса за счет возможности оперативного восстановления рабочего состояния его программной части после любых изменений со стороны пользователя комплекса и диагностики неисправностей путем развертывания резервной копии в тестовом окружении. С помощью разработанного инструмента возможно также выявление неисправностей в самом оборудовании на основании данных, сохраняемых при регистрации спектров.

Ключевые слова: диагностика спектрального комплекса; резервное копирование; автоматизация; атомно-эмиссионный спектрометр; атомно-абсорбционный спектрометр; анализатор спектров МАЭС.

A TOOL FOR DIAGNOSTICS OF SPECTRAL SYSTEMS AND MAKING BACKUPS OF THE ATOM SOFTWARE

© Zakhar V. Semenov^{1,2*}, Anatoly A. Dzyuba^{1,2}, Viktor G. Garanin², Oleg A. Nekludov^{1,2}

¹ Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 1, prosp. Akademika Koptyuga, Novosibirsk, 630090, Russia.

² VMK-Optoelektronika, 1-100, prosp. Akademika Koptyuga, Novosibirsk, 630090, Russia; *e-mail: info@vmk.ru

Received October 9, 2021. Revised November 15, 2021. Accepted November 24, 2021.

The aim of this work was to develop a tool for generating and sending diagnostic reports and backup copies of the software for spectral systems based on multichannel analyzers of emission spectra (MAES) controlled by the Atom software. To match the goal, we compiled a list of parameters and characteristics of the spectral system available to the software that can be used for troubleshooting. The information about the characteristics of the installed Atom software and operating system, the settings of the Atom software and all its modules, the settings for recording spectra by the MAES analyzer, the failure reports and auxiliary data that are available in the files with spectral data appeared to be the most useful parameters. In accordance with this list, we developed a new software tool AtomReport for generating reports on the settings and operation of the device, as well as for making backup copies of the software. Diagnostics based on generated reports provided identification of incorrect settings for analysis, recording or mathematical

processing of spectra, reproduction and elimination of malfunctions in the software. Practical examples of improving the analytical results using the remote diagnostics of the equipment are presented. The ability of obtaining backup copies of the Atom software increases the stability of the spectral system by offering the possibility of prompt restoring of the operational status of the software after any changes made by the user of the spectral system and allows the diagnostics of malfunctions using a backup copy in a test debugging environment. Moreover, the developed tool can be used to identify malfunctions in the equipment itself using the data stored during recording of the spectra.

Keywords: diagnostics of spectral systems; backup; automation; atomic-emission spectrometer; atomic-absorption spectrometer; MAES spectrum analyzer.

Введение

В ходе эксплуатации спектральных комплексов для атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа на основе многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС могут возникать трудности, связанные как с настройкой программного обеспечения и обработки спектральных данных, так и с самим оборудованием. Современные спектральные комплексы являются сложными и многокомпонентными системами [1, 2], для которых нахождение и устранение неисправностей в ряде случаев могут требовать проведения достаточно глубокой диагностики [3 – 5]. Так, может потребоваться устранить проблемы с регистрацией спектров или с освещением входной щели спектрального прибора, исправить некорректные настройки алгоритмов обработки спектров, локализовать и устранить ошибки в самом программном обеспечении [6 – 8].

Кроме диагностики различных проблем работы комплекса, большой интерес также представляет возможность создания резервных копий программного обеспечения, поскольку они позволяют оперативно без установления настроек вручную переходить к рабочему и корректно настроенному состоянию после любых изменений, внесенных пользователем. Резервные копии крайне полезны и с точки зрения диагностики неисправностей: при наличии проблемы с их помощью можно оперативно определить, относится ли она к неисправности самого оборудования или к программной части комплекса (например, алгоритмам обработки сигнала). Если проблема связана лишь с программной частью, то можно сравнить программные пакеты из исправной и текущей резервных копий для выявления некорректных настроек. Такой анализ может позволить не только избежать появления некорректных настроек в будущем, но и дать рекомендации по настройке спектральных комплексов данного типа у других пользователей.

Для повышения надежности и удобства работы весь процесс формирования диагностического отчета и резервного копирования необходимо автоматизировать, чтобы специалисту требовалось лишь указать основные настройки сбора диагностической информации и место для размещения создаваемого отчета или резервной копии.

Цель работы — создание инструмента для формирования и отправки диагностических отчетов и резервных копий программного обеспечения спектральных комплексов на основе многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС, управляемых с помощью ПО «Атом».

Формирование диагностического отчета

Для достижения поставленной цели был составлен список параметров и характеристик спектрального комплекса, доступных программному обеспечению, которые могут быть полезны для диагностики неисправностей. Так, наиболее полезными в данном случае являются: информация об установленном ПО «Атом» и операционной системе, включая необходимые программные компоненты и зависимости; настройки самого ПО «Атом» и всех его модулей; настройки регистрации спектров анализатором МАЭС; отчеты о сбоях и вспомогательные данные, которые доступны в файлах со спектральными данными (SPD файлах) [9].

В соответствии с данным списком был разработан программный инструмент «AtomReport», главное окно которого представлено на рис. 1. Сразу после запуска инструмента специалисту предлагается указать имя или комментарий к создаваемому диагностическому отчету, а также выбрать данные для его формирования. Это может быть как заранее подготовленный набор данных (стандартный, полный или минимальный пакет отчета), так и определенный вручную пользователем. В последнем случае используется дополнительная таблица с возможностью выбора отдельных пунктов (как на рис. 1), что придает инструменту максимальную гибкость.

Создаваемый отчет можно сохранить или отправить одним из следующих способов:

- 1) сохранить в указанное месторасположение на компьютере: это может быть локальный жесткий диск, флеш-накопитель или сетевой диск;
- 2) открыть отчет в почтовом клиенте, установленном в системе, с возможностью описать проблему в теле письма и отправить стандартными средствами почтового клиента;
- 3) отправить на сервер разработчикам спектрального комплекса для анализа проблемы и нахождения неисправности в настройках прибора

или обработки спектральных данных, а также для возможного решения каких-либо технических проблем с ПО «Атом».

Примеры улучшения аналитических результатов с помощью удаленной диагностики

Основные проблемы и неисправности при использовании спектральных комплексов можно разделить на три группы:

1) неоптимальные или ошибочные настройки анализа (например, некорректные значения настроек расчета интенсивности спектральных линий, нахождения сцинтилляционного фона, несоответствие градуировки спектрометра по длинам волн регистрируемым спектрам, неверный режим работы генератора и др.);

2) физические проблемы с оборудованием, как правило, связанные с необходимостью корректного и своевременного его обслуживания (например, неоптимальное освещение входной щели, различные загрязнения элементов оптической схемы или компонентов штатива, некорректное обслуживание линз и др.);

3) ошибки в программном обеспечении спектрального анализа или управления оборудованием (как спектрометром, так и источником возбуждения).

Можно продемонстрировать на примерах возможности своевременной диагностики для устранения неисправностей из каждой группы в целях улучшения характеристик результатов анализа, получаемых с использованием спектральных комплексов.

Неоптимальные или ошибочные настройки анализа являются, пожалуй, самыми распространенными причинами получения неудовлетворительных аналитических результатов. Развитие вычислительной техники и различных алгоритмов обработки данных привело к тому, что зачастую именно корректная настройка обработки регистрируемых спектральных данных является определяющей для получения достоверных и воспроизводимых результатов анализа.

Так, из одной аналитической лаборатории, занимающейся определением элементов в геологических пробах методом «просьпки-вдувания» [10 – 12], поступил запрос о помощи в выявлении причины неисправности оборудования. В запросе было указано, что в ходе проведения анализа при контроле с использованием стандартных образцов (СО) было установлено систематическое занижение результатов определения практически всех химических элементов в СО. Для удаленной диагностики с помощью разработанного инструмента были получены спектральные дан-

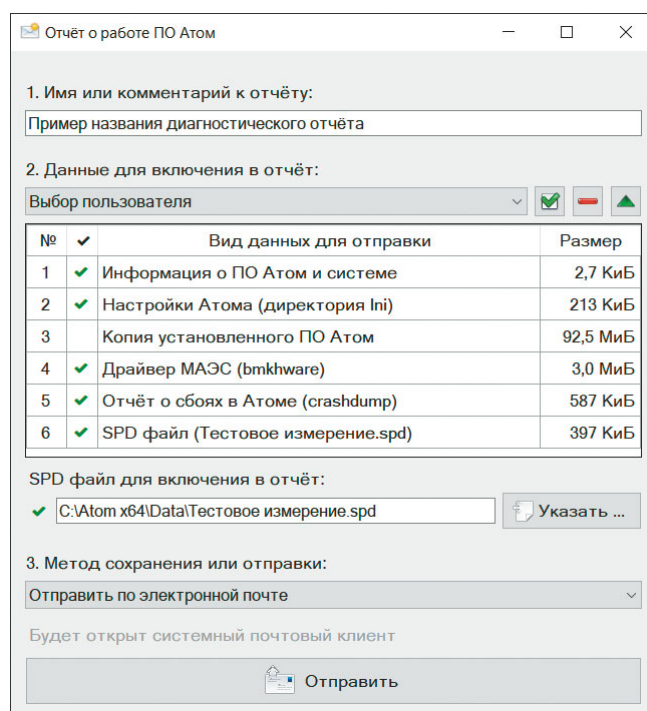


Рис. 1. Главное окно разработанного инструмента с возможностью выбора данных для составления и отправки диагностического отчета

Fig. 1. The main window of the developed tool providing the possibility of selecting data to be used for compiling and sending a diagnostic report

ные (из SPD файлов) и проведено изучение настроек их обработки.

Было выявлено, что для многих спектральных линий настройки обработки спектров и, в частности, настройки вычисления интенсивностей линий были изменены относительно первоначально установленных сервис-инженером. Изначально интенсивности спектральных линий вычислялись по интегралу сигнала, полученного с 2 – 3 (в зависимости от линии) фотодетекторов, а в диагностируемом файле алгоритм был изменен на вычисление интенсивности линий по форме пика. Само по себе такое изменение не должно послужить причиной ухудшения результатов, но стоит помнить, что, во-первых, вычисление интенсивности линий по форме пика замедляет обработку сигнала, и при отсутствии в настройках мешающих линий этот алгоритм приводит лишь к увеличению времени обработки спектров, а во-вторых, при использовании этого алгоритма нельзя сильно «переобучать» систему и добавлять много мешающих линий, поскольку это приводит к неадекватным результатам. В данном случае наблюдалась ситуация, представленная на рис. 2, где закрашенной областью выделена вычисленная ПО «Атом» форма спектральной линии Ва 233,5267 нм, полученная с учетом предположения, что рядом с ней расположены

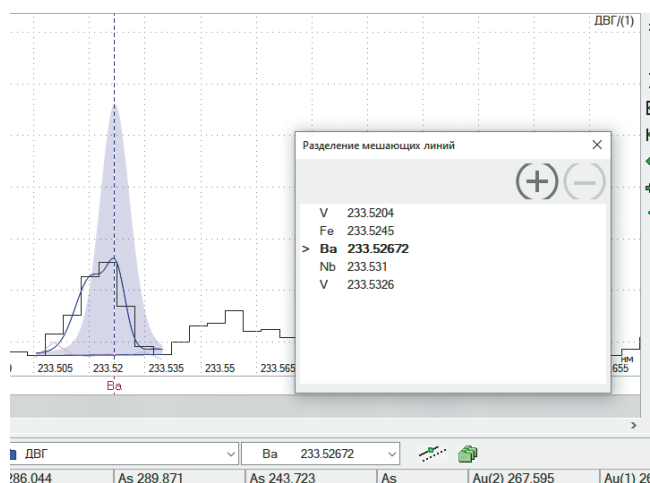


Рис. 2. Участок спектра СО ДВГ в окрестности спектральной линии Ba 233,5267 нм

Fig. 2. Spectrum region of a standard sample DVG near the spectral line Ba 233.5267 nm

спектральные линии V 233,5204, Fe 233,5245, Nb 233,531 и V 233,5326 нм. Видно, что интенсивность вычисленной линии оказалась в два раза больше, чем реальная интенсивность спектральной линии бария. Если из списка мешающих линий в инструменте «Разделения мешающих линий» удалить хотя бы линию Nb 233,531 нм, то получается более корректный расчет, представленный на рис. 3.

Произошло это из-за переобучения системы, добавления слишком большого количества мешающих линий, некоторые из которых лежат очень близко друг к другу (расстояние в пределах ширины одного фотодетектора), и аппроксимации зарегистрированного пика по суперпозиции пяти указанных выше спектральных линий. Разделить данные линии невозможно, что приводит к неправильной работе алгоритма их учета и завышению интенсивности. Более того, после детального изучения влияния мешающих элементов на данную спектральную линию при анализе большого числа СО и проб было выявлено лишь влияние спектральной линии V 233,5204 нм, а влияния остальных элементов не наблюдалось.

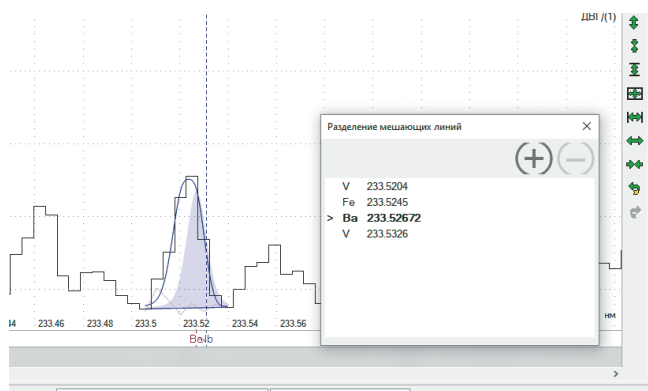


Рис. 3. Участок спектра СО ДВГ в окрестности спектральной линии Ba 233,5267 нм после удаления из настроек мешающей линии Nb 233,531 нм

Fig. 3. Spectrum region of a standard sample DVG near the spectral line Ba 233.5267 nm after removing the interfering line Nb 233.531 nm from the settings

Таким образом, использование алгоритма разделения мешающих спектральных линий по форме пика при отделении пика Nb 233,531 нм от Ba 233,5267 нм на данном спектральном приборе было невозможно, и, кроме того, данное влияние маловероятно. В случае, когда аналитики действительно сталкиваются с таким влиянием, его следует учитывать другими методами, например, при помощи инструмента «Аддитивные влияния».

По данному файлу были проведены соответствующие коррекции обработки спектров. Пример изменения результатов анализа представлен в таблице. Видно, что при низких содержаниях Ba в СО наблюдалось завышение результатов анализа. После коррекции рабочего файла анализа относительная систематическая погрешность (ОСП) значительно уменьшилась.

Физические проблемы с оборудованием, как правило, можно решить путем проведения его обслуживания, юстировки или замены расходных элементов. Например, при определении Al в пробах технического теллура методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с использованием спектрометра ДФС-458 с анализатором

Результаты контрольного опыта по определению Ba в разнотипных СО

The results of the control experiment on Ba determination in standard samples of different types

Наименование СО	Аттестовано	Содержание Ba, г/т			
		До коррекции		После коррекции	
		Измерено	ОСП, %	Измерено	ОСП, %
ДВА	400	370	–8	330	–18
ДВБ	600	600	0	590	–2
ДВГ	70	120	71	97	39
ГСО 3333–85 (СГ-3)	90	220	144	48	–47

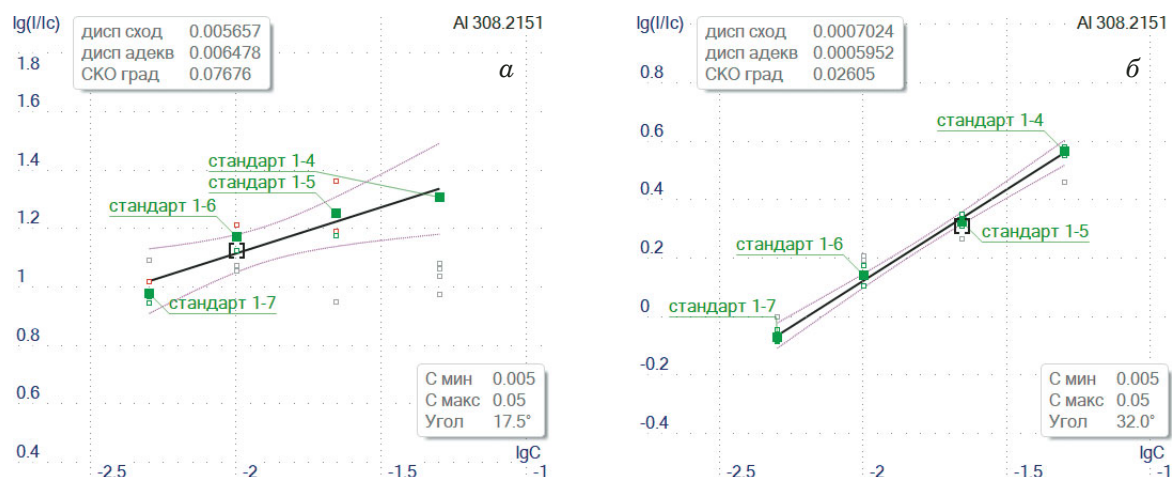


Рис. 4. Градуировочные зависимости для определения алюминия по линии Al 308,2151 нм до (а) и после диагностики и устранения проблемы загрязнения электродов (б)

Fig. 4. Calibration curves for aluminum determination using the line Al 308.2151 nm before (a) and after the diagnostics and elimination of the electrodes contamination (b)

МАЭС, спектроаналитическим генератором «Шаровая молния ШМ-250» [13 – 15] и спектроаналитическим штативом «УШТ-4» были получены нестабильные и неудовлетворительные результаты. При построении градуировочных зависимостей для определения алюминия по линии Al 308,2151 нм статистические значения дисперсии сходимости и адекватности, а также СКО градуировки были неприемлемо высокими, что приводило к построению градирующего графика низкого качества (рис. 4, а). Была проведена диагностика проблемы путем сбора спектральных данных (SPD файлов) и настроек их обработки. При сравнении спектров одинаковых СО стало заметно, что регистрируемый спектр по какой-то причине стал существенно более насыщен линиями. По нашему предположению причиной этого могло служить загрязнение электродов либо графитового порошка, используемого для разбавления пробы. После общения с пользователем комплекса выяснилось, что ухудшение результатов по времени совпало с началом использования электродов из новой партии. После замены электродов ненадлежащего качества значения дисперсий адекватности и сходимости уменьшились почти на порядок величины, а СКО градуировки удалось снизить в 3 раза. На рис. 4, б представлена градуировочная зависимость после диагностики и устранения проблемы загрязнения электродов.

Проблемы, связанные с ошибками в программном обеспечении, следует решать путем его доработки. Поскольку ошибки из данной группы зачастую очень сложны в понимании и воспроизведении, для их диагностики в разработанное программное обеспечение добавлено сразу

несколько видов собираемых диагностических данных:

1) информация о ПО «Атом» и системе, позволяющая выявить некорректность установки ПО «Атом», отсутствие необходимых для работы компонентов системы и ряд других неисправностей, которые могут проявиться неожиданным образом;

2) файлы ПО «Атом», включая его компоненты и их настройки в различных комбинациях: резервная копия всего ПО «Атом», отдельно его настройки, а также драйвер анализатора МАЭС с его настройками. Возможность сделать копию файлов ПО «Атом» в автоматическом режиме позволяет провести диагностику неисправностей и анализа выставленных настроек, алгоритмов работы, методов возбуждения, регистрации спектров и других параметров путем развертывания проблемной резервной копии на другом компьютере (например, компьютере разработчика). В этом случае можно использовать как аналогичное оборудование, так и проверить работу на другой его версии. Такой подход позволяет с высокой вероятностью воспроизвести проблему, что существенно ускоряет ее решение;

3) отчет о сбоях: несмотря на высокую надежность и стабильность в ПО «Атом» и его компонентах могут происходить сбои, приводящие, в том числе, к аварийному завершению работы программы. В этом случае в автоматическом режиме формируется снимок частичного состояния программы (так называемый «crashdump»). Добавление в отчет такого снимка с информацией о сбое и отправка его разработчикам спектрального комплекса могут существенно помочь им в обнаружении проблемы и ее устранении.

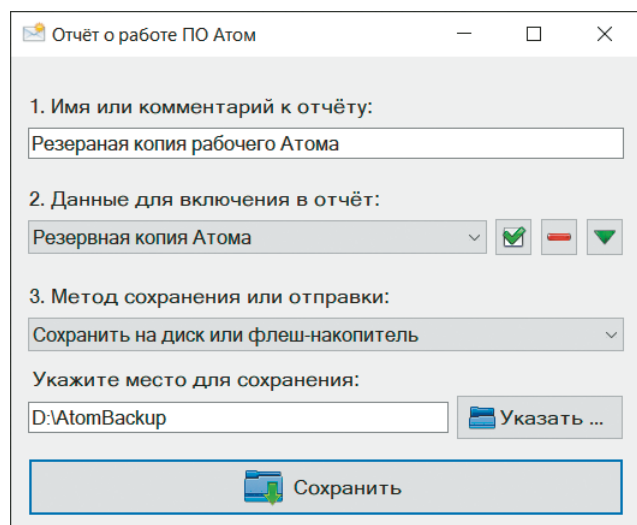


Рис. 5. Окно инструмента для создания резервной копии программного пакета «Атом»

Fig. 5. The window of the developed tool for creating a backup of the “Atom” software package

Создание резервных копий программного обеспечения спектрального комплекса

Отдельно стоит отметить возможность создания резервных копий всего программного обеспечения спектрального комплекса, постольку она позволяет повысить стабильность работы комплекса за счет оперативного восстановления рабочего состояния его программной части после любых изменений, сделанных пользователем, а также существенно сузить область поиска неисправности путем отката к рабочей резервной копии: если на резервной копии проблема не воспроизводится, то, скорее всего, с самим оборудованием все в порядке.

На рис. 5 представлено окно разработанного инструмента в режиме создания резервной копии ПО «Атом». При создании такой копии инструмент не включает в нее временные файлы, копии установщика, а также спектральные данные пользователя из директории «Data», которые могут иметь огромный размер. Собранная копия для уменьшения размера запаковывается в архив открытого формата «ZIP». После такого сжатия размер резервной копии ПО «Атом» уменьшается всего до 30 Мб.

Заключение

Таким образом, разработан инструмент «AtomReport» для диагностики спектральных комплексов на основе многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС, управляемых с помощью программного обеспечения «Атом». Инструмент позволяет формировать отчеты о работе прибора и его настройках, а также

делать резервные копии программного обеспечения. Диагностика на основе формируемых отчетов позволяет выявить некорректные настройки анализа, регистрации спектров или их математической обработки, воспроизвести и устранить неисправности в самом программном обеспечении. Представлены практические примеры улучшения характеристик получаемых результатов анализа благодаря проведению удаленной диагностики оборудования. Возможность создания резервных копий ПО «Атом» повышает стабильность работы спектрального комплекса за счет возможности оперативного восстановления рабочего состояния его программной части после любых изменений, внесенных пользователем, и диагностики неисправностей путем разворачивания резервной копии в тестовом отладочном окружении. С помощью разработанного инструмента можно также выявлять неисправности оборудования путем анализа сохраненных спектральных данных.

Можно ожидать, что разработанный инструмент будет полезен при диагностике и решении проблем различной сложности, возникающих при использовании атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектральных комплексов компании «ВМК-Оптоэлектроника».

ЛИТЕРАТУРА

1. Пелипасов О. В., Лохтин Р. А., Лабусов В. А., Пелевина Н. Г. Аналитические возможности спектрометра «Гранд» при анализе растворов с использованием индуктивно-связанной плазмы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 82 – 85. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-82-85
2. Labusov V. A., Boldova S. S., Selunin D. O., et al. High-resolution continuum-source electrothermal atomic absorption spectrometer for simultaneous multi-element determination in the spectral range of 190 – 780 nm / J. Anal. At. Spectrom. 2019. Vol. 34. N 5. P 1005 – 1010. DOI: 10.1039/C8JA00432C
3. Dowdeswell B., Sinha R., MacDonell S. G. Finding faults: A scoping study of fault diagnostics for Industrial Cyber-Physical Systems / J. Syst. Software. 2020. Vol. 168. P 1 – 16. DOI: 10.1016/j.jss.2020.110638
4. Бигус Г. А., Даниев, Ю. Ф., Быстрова Н. А., Галкин Д. И. Диагностика технических устройств. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014. — 616 с.
5. Sartoros C., Salin, E. D. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer warning diagnosis procedure using blank solution data / Spectrochim. Acta. Part B. 1998. Vol. 53. N 5. P 741 – 750. DOI: 10.1016/S0584-8547(98)00102-5
6. Perscheid M., Siegmund B., Taeumel M., Hirschfeld R. Studying the advancement in debugging practice of professional software developers / Software Qual. J. 2017. Vol. 25. N 1. P 83 – 110. DOI: 10.1007/s11219-015-9294-2
7. Cui W., Ge X., Kasikci B., et al. REPT: Reverse debugging of failures in deployed software / 13th USENIX Symposium on Operating Systems Design and Implementation (OSDI 18). 2018. P. 17 – 32.
8. Li Q., Pham H. NHPP software reliability model considering the uncertainty of operating environments with imperfect debugging and testing coverage / Appl. Math. Modell. 2017. Vol. 51. P. 68 – 85. DOI: 10.1016/j.apm.2017.06.034

9. Семенов З. В., Неклюдов О. А., Гаранин В. Г. Новые модули «Экспорт спектров» и «Информация из спектра» программы «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 138 – 140. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-138-140
10. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. — М.: Недра, 1978. — 400 с.
11. Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Васильева И. Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. С. 24 – 33.
12. Шевелев Г. А., Василенко Л. И., Каменская Э. Н. и др. Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 38 – 45. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44
13. Мандрик Е. М. Семейство электрических источников возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния» / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 129 – 134.
14. Ращенко В. В. Спектроаналитические генераторы «Шаровая молния». Модернизация и расширение ассортимента приборов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 127 – 128. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-127-129
15. Сарычева Н. А. Метрологическая оценка результатов спектрального анализа углеродистой стали, выполненного на вакуумных атомно-эмиссионных спектрометрах Polivac E980 и E983 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 75 – 79.
4. Bigus G. A., Daniev Yu. F., Bystrova N. A., Galkin D. I. Diagnostics of technical devices. — Moscow: Izd. MCTU im. N. E. Bauman, 2014. — 616 p. [in Russian].
5. Sartoros C., Salin, E. D. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer warning diagnosis procedure using blank solution data / Spectrochim. Acta. Part B. 1998. Vol. 53. N 5. P. 741 – 750. DOI: 10.1016/S0584-8547(98)00102-5
6. Perscheid M., Siegmund B., Taeumel M., Hirschfeld R. Studying the advancement in debugging practice of professional software developers / Software Qual. J. 2017. Vol. 25. N 1. P. 83 – 110. DOI: 10.1007/s11219-015-9294-2
7. Cui W., Ge X., Kasicki B., et al. REPT: Reverse debugging of failures in deployed software / 13th USENIX Symposium on Operating Systems Design and Implementation (OSDI 18). 2018. P. 17 – 32.
8. Li Q., Pham H. NHPP software reliability model considering the uncertainty of operating environments with imperfect debugging and testing coverage / Appl. Math. Modell. 2017. Vol. 51. P. 68 – 85. DOI: 10.1016/j.apm.2017.06.034
9. Semenov Z. V., Neklyudov O. A., Garanin V. G. New Modules “Spectrum Export” and “Information from Spectrum” Developed for “Atom” Software / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1 Part II. P. 138 – 140 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-138-140
10. Rusanov A. K. Basics of quantitative spectral analysis of ores and minerals. — Moscow: Nedra, 1978. — 400 p. [in Russian].
11. Shabanova E. V., Bus'ko A. E., Vasil'eva I. E. Scintillation Arc Atomic Emission Analysis of Powder Samples using MAES with High Temporal Resolution / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012 Vol. 78. N 1. P. 24 – 33 [in Russian].
12. Shevelev G. A., Vasilenko L. I., Kamenskaya E. N., et al. Noble and rare metals in some coal deposits of Kazakhstan / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 38 – 45 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44
13. Mandrik E. M. Atomic-emission Spectra Electrical Source of “Fireball” Family / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 129 – 134 [in Russian].
14. Rashchenko V. V. Spectroanalytical Generators “Sharovaya Molniya”: Upgrading and Diversification / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 127 – 128 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-127-129
15. Sarycheva N. A. Metrological Evaluation of the Results of Spectral Analysis of Carbon Steel Performed on Polivac E980 and E983 Atomic Emission Vacuum Spectrometers with a MAES Analyzer and a “Sharovaya Molniya 250” Generators / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. P. 75 – 79 [in Russian].

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-22-26>

АПЕРТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИНЕЕК ФОТОДЕТЕКТОРОВ БЛПП-2000 И БЛПП-4000

© Павел Владимирович Ващенко^{1,2*}, Владимир Александрович Лабусов^{1,2,3}, Руслан Владимирович Шиманский¹

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 1.

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 1, к. 100;

*e-mail: vaschenko@vmk.ru

³ Новосибирский государственный технический университет, Россия, 630073, г. Новосибирск, просп. К. Маркса, д. 20.

*Статья поступила 9 октября 2021 г. Поступила после доработки 22 ноября 2021 г.
Принята к публикации 24 ноября 2021 г.*

В атомно-эмиссионных спектрометрах в составе анализаторов спектров широко применяются линейки фотодетекторов. При ширине спектральной линии, сравнимой с шагом структуры линейки, возникает зависимость регистрируемого сигнала от положения линии относительно фотоячеек линейки фотодетекторов. Как правило, эта зависимость объясняется потерей высоких пространственных частот согласно теореме Котельникова, а апертурная характеристика фотоячеек (зависимость выходного сигнала фотоячейки от положения точечного светового пятна на ее поверхности) считается прямоугольной и определяется их размером. Однако такое приближение в ряде задач может приводить к существенным погрешностям. Цель работы — экспериментальное определение апертурных характеристик линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000, применяемых в составе высокоскоростных анализаторов МАЭС, путем прецизионного перемещения светового пятна диаметром 0,7 мкм с длиной волны 405 нм. Шаг структуры линеек составляет 14 и 7 мкм соответственно. Показано, что при попадании светового пятна между фотоячейками рассматриваемых линеек фотодетекторов потери информации не происходит. Для линейки БЛПП-2000, выполненной по технологии ПЗС с обратной засветкой, коэффициент взаимного влияния фотоячеек составляет 30 %, а интегральный сигнал не зависит от положения светового пятна. Наличие изолирующих областей (локусов) между фотоячейками в линейке БЛПП-4000, выполненной по КМОП-технологии, привело к незначительным колебаниям интегрального сигнала в зависимости от положения светового пятна, однако позволило снизить коэффициент взаимного влияния до 5 %.

Ключевые слова: апертурная характеристика; линейка фотодетекторов; ПЗС; КМОП; атомно-эмиссионный спектрометр; анализатор спектров МАЭС.

PIXEL RESPONSE FUNCTION OF BLPP-2000 AND BLPP-4000 PHOTODETECTOR ARRAYS

© Pavel V. Vaschenko^{1,2*}, Vladimir A. Labusov^{1,2,3}, Ruslan V. Shimansky¹

¹ Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 1, prosp. Akademika Koptyuga, Novosibirsk 630090, Russia.

² VMK-Optoelektronika, 1-100, prosp. Akademika Koptyuga, Novosibirsk, 630090, Russia.; *e-mail: vaschenko@vmk.ru

³ Novosibirsk State Technical University, 20, prosp. K. Marksa, Novosibirsk, 630073, Russia.

Received October 9, 2021. Revised November 22, 2021. Accepted November 24, 2021.

Photodetector arrays are widely used in atomic emission spectrometry as a part of spectrum analyzers. When the width of a spectral line is comparable with the array structure pitch, the recorded signal becomes dependent on the position of the line relative to the cells of the photodetector array. This dependence is usually explained by the loss of high spatial frequencies according to the Kotelnikov theorem, and the pixel response function of the cells (the dependence of the cell output signal on the position of a point light spot on the cell surface) is considered rectangular and determined by the cell size. However, this approximation can sometimes lead to significant errors. The aim of this study is to determine experimentally the pixel response function of BLPP-2000 and BLPP-4000 photodetector array cells used in high-speed MAES analyzers by precise moving of a light spot with a diameter of 0.7 μm and a wavelength of 405 nm. The array cell width is 14 and 7 μm , respectively. It is shown that when a light spot enters between the

cells of BLPP-2000 and BLPP-4000 photodetectors, no information is lost. As for the cells of back-illuminated CCD BLPP-2000 arrays, the coefficient of mutual influence is 30% and the integral signal does not depend on the position of the light spot. The presence of isolating areas (loci) between the cells in CMOS BLPP-4000 arrays led to insignificant oscillations of the integral signal depending on the position of the light spot, but, however, provided reduction of the coefficient of mutual influence to 5%.

Keywords: pixel response function; photodetector arrays; CCD; CMOS; atomic emission spectrometer; spectrum analyzer MAES.

Введение

В настоящее время в атомно-эмиссионной спектроскопии широко применяют высокоскоростные многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС) на основе сборок ПЗС-линеек с обратной засветкой БЛПП-2000 и КМОП-линеек БЛПП-4000 [1 – 6]. Шаг структуры линеек составляет 14 и 7 мкм соответственно. Сигнал спектрометра с МАЭС можно представить в виде:

$$I_i = \int_R F(x)A(x - x_i)dx, \quad (1)$$

где i — номер фотоячейки; $F(x)$ — профиль интенсивности излучения на поверхности линейки фотодетекторов; $A(x - x_i)$ — апертурная характеристика i -й фотоячейки; x_i — положение центра i -й фотоячейки. Как правило, апертурная характеристика (зависимость фотоотклика фотоячейки от положения светового пятна малого размера на ее поверхности) считается прямоугольной, и ее ширина определяется размером фотоячейки. Однако такое приближение, например, при восстановлении функции профиля излучения на поверхности детектора [7] приводит к высоким погрешностям. Апертурную характеристику можно получить путем прецизионного перемещения с шагом ~ 1 мкм светового пятна такого же размера [8 – 11].

Цель работы — определение апертурных характеристик линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000.

Экспериментальная установка

В работе использовали лазерный нанолитограф (ЛНЛ) с X-Y системой позиционирования [12 – 15]. Бескорпусные кристаллы линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 по очереди устанавливали на двухкоординатный моторизованный стол. Погрешность перемещения линеек составляла не более 0,1 мкм. Линейки БЛПП-2000 и БЛПП-4000 перемещали вдоль линии разделения фотоячеек с шагом 0,5 и 0,25 мкм соответственно. На поверхность фотоячеек фокусировали излучение непрерывного ультрафиолетового лазера с длиной волны 405 нм. Диаметр фокального пятна составлял 0,7 мкм.

Обсуждение результатов

При каждом положении светового пятна получали выходной сигнал фотоячеек $U(x)$ и рассчитывали интегральный сигнал (сумму значений выходных сигналов соседних фотоячеек). На рис. 1 показаны зависимости выходного сигнала $U(x)$ нескольких расположенных рядом фотоячеек и их интегрального сигнала от положения светового пятна. Из графиков видно, что фотоячейка собирает фотогенерированные излучением носители, образующиеся и за ее пределами. При этом при попадании светового пятна между двух фотоячеек потери информации не происходит, а сигнал делится между ними примерно поровну.

Стоит отметить, что интегральный сигнал линейки БЛПП-4000 имеет небольшой уровень колебаний с максимумами, соответствующими попаданию светового пятна между фотоячейками. Это связано, по-видимому, с наличием между фотоячейками данной линейки, изготовленной по КМОП-технологии, изолирующих областей (локусов) для снижения взаимного влияния фотоячеек. Локусы, обычно изготавливаемые из SiO_2 , пропускают излучение, и образующиеся под ними носители заряда путем диффузии достигают соседних фотоячеек. При этом слой локуса на определенных длинах волн может снижать коэффициент отражения излучения от поверхности линейки (просветлять), что приводит к увеличению количества фотогенерированных носителей под ним и, соответственно, к увеличению интегрального сигнала. Подобные колебания интегрального сигнала у линейки БЛПП-2000 отсутствуют, так как она выполнена по технологии ПЗС с обратной засветкой (без локусов). Однако при этом наблюдается существенно большее «растекание» фотогенерированных зарядов на соседние фотоячейки, в связи с чем по этой технологии практически невозможно сделать шаг фотоячеек 7 мкм, как по технологии КМОП в БЛПП-4000.

Из рис. 1 также видно, что выходной сигнал при положении светового пятна в центре фотоячейки линейки БЛПП-2000 составляет 58 % от интегрального сигнала, а для линейки БЛПП-4000 — 86 %. Вклад других фотоячеек в интегральный сигнал для этих линеек составляет 42 и

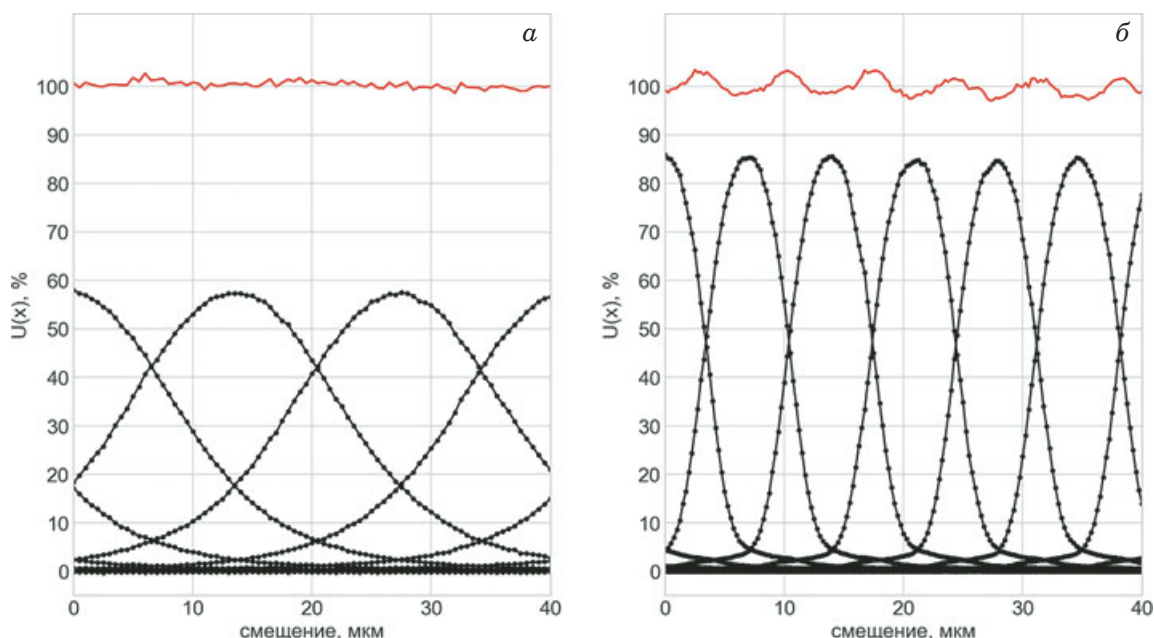


Рис. 1. Выходной сигнал фотоячеек (черный) и интегральный сигнал (красный) линеек БЛПП-2000 (а) и БЛПП-4000 (б) на длине волны $\lambda = 0,405$ мкм

Fig. 1. Output signal (in black) and the integral signal (in red) of BLPP-2000 (a) and BLPP-4000 (b) photodetector array cells at a wavelength $\lambda = 0.405 \mu\text{m}$

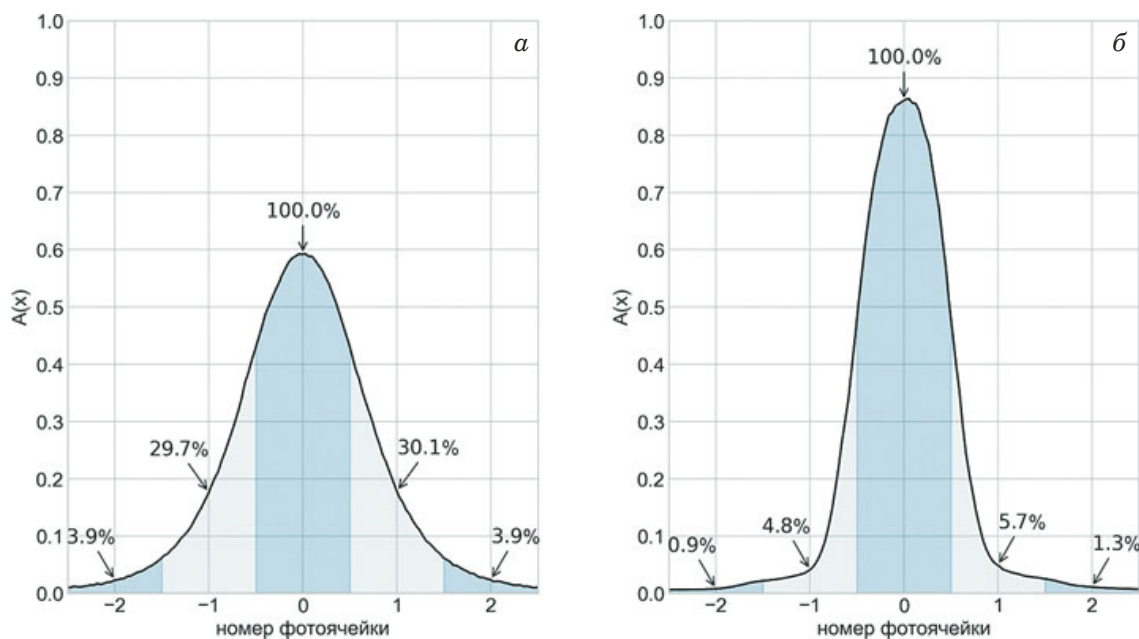


Рис. 2. Апертурные характеристики линеек фотодетекторов БЛПП-2000 (а) и БЛПП-4000 (б) на длине волны $\lambda = 0,405$ мкм

Fig. 2. Aperture characteristics of BLPP-2000 (a) and BLPP-4000 (b) photodetector array cell at a wavelength $\lambda = 0.405 \mu\text{m}$

14 % соответственно. Это означает, что в линейке БЛПП-2000 в три раза больше фотогенерированных носителей попадает в соседние фотоячейки, чем в БЛПП-4000.

На рис. 2 показан общий вид апертурных характеристик. Цветом обозначены границы фотоячеек и отмечен уровень регистрируемого сигнала

ла при попадании точечного светового пятна в центр фотоячейки x_0 . Для линейки БЛПП-2000, если обозначить выходной сигнал фотоячейки x_0 за 100 %, уровень выходного сигнала близлежащих фотоячеек составит 30 и 4 % соответственно. При этом соотношение соответствующих выходных сигналов фотоячеек БЛПП-4000 — 100, 5

и 1 %. Отношение значений выходных сигналов соседней и освещенной фотоячейки обычно называют коэффициентом взаимного влияния фотоячеек. Этот коэффициент для линейки БЛПП-2000 составляет 30 %, а для БЛПП-4000 — 5 %.

Заключение

Таким образом, экспериментально получены апертурные характеристики ПЗС-линеек с обратной засветкой БЛПП-2000 и КМОП-линеек БЛПП-4000 на длине волны $\lambda = 0,405$ мкм. Показано, что при попадании светового пятна между фотоячейками линеек фотодетекторов потери информации не происходит. Коэффициент взаимного влияния фотоячеек линейки БЛПП-2000 составляет 30 %, а БЛПП-4000 — 5 %. Обнаружено увеличение интегрального сигнала линейки БЛПП 4000 между фотоячейками до 2 – 3 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабин С. А., Селюнин Д. О., Лабусов В. А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 96 – 102. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-96-102
2. Данилова Ю. В., Васильева И. Е., Шабанова Е. В. и др. Благородные металлы в породах сарминской серии: фазовый состав и элементные ассоциации / Геохимия. 2021. Т. 66. № 3. С. 262 – 274. DOI: 10.31857/S0016752521010027
3. Шевелев Г. А., Василенко Л. И., Каменская Э. Н. и др. Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 38 – 44. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44
4. Pelipasov O. V., Polyakova E. V. Matrix effects in atmospheric pressure nitrogen microwave induced plasma optical emission spectrometry / J. Anal. At. Spectrom. 2020. Vol. 35. P. 1389 – 1394. DOI: 10.1039/D0JA00065E
5. Polyakova E. V., Pelipasov O. V. Plasma molecular species and matrix effects in the Hummer cavity microwave induced plasma optical emission spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2020. Vol. 173. 105988. DOI: 10.1016/j.sab.2020.105988
6. Зарубин И. А. Возможности малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном спектральном анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 114 – 117. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-114-117
7. Ващенко П. В., Лабусов В. А., Лихачев А. В. Восстановление распределения интенсивности излучения на поверхности многоэлементного твердотельного детектора / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 94 – 95.
8. Niemi S., Cropper M., Szafraniec M., Kitching T. Measuring a charge-coupled device point spread function: euclid visible instrument CCD273-84 PSF performance / Exp. Astron. 2015. Vol. 39. P. 207 – 231. DOI: 10.1007/s10686-015-9440-7
9. Mahato S., De Ridder J., Meynants G., et al. Measuring Intra-pixel Sensitivity Variations of a CMOS Image Sensor / IEEE Sens. J. 2018. Vol. 18. N 7. P. 2722 – 2728. DOI: 10.1109/JSEN.2018.2798698
10. Fumo P., Waldron E., Laine Juha-Pekka, Evans G. Pixel response function experimental techniques and analysis of active pixel sensor star cameras / J. Astron. Telesc., Instr. Syst. 2015. Vol. 1. N 2. 028002. DOI: 10.1117/1.JATIS.1.2.028002

11. Tharun B., Georgiev T., Gille J., Goma S. Contrast computation methods for interferometric measurement of sensor modulation transfer function / J. Electron. Imaging. 2018. Vol. 27. N 1. 013015. DOI: 10.1117/1.JEI.27.1.013015
12. Belousov D. A., Poleshchuk A. G., Khomutov V. N. Device for Characterization of the Diffraction Pattern of Computer-Generated Holograms in a Wide Angular Range / Optoelectron. Instrument. Proc. 2018. Vol. 54. P. 139 – 145. DOI: 10.3103/S8756699018020048
13. Veiko V. P., Korol'kov V. P., Poleshchuk A. G., et al. Study of the spatial resolution of laser thermochemical technology for recording diffraction microstructures / Quantum Electron. 2011. Vol. 41. P. 631 – 636. DOI: 10.1070/QE2011V041N07ABEH014528
14. Poleshchuk A. G., Korolkov V. P. Fabrication and certification of high-quality and large-aperture CGHs for optical testing / Proc. of the EOS Topical Meeting on Diffractive Optics, Rochester, NY, USA, 9 – 11 October 2006. P. 20 – 23. DOI: 10.1364/OFT.2006.OFTuB2
15. Poleshchuk A. G., Korolkov V. P., Cherkashin V. V., et al. Minimization methods of direct laser recording errors of diffractive optical elements / Optoelectron. Instrument. Proc. 2002. Vol. 38. N 3. P. 3 – 19.

REFERENCES

1. Babin S. A., Selyunin D. O., Labusov V. A. High-Speed Multichannel MAES Analyzers Based on BLPP-2000 and BLPP-4000 Photodetector Arrays / Inorg. Mater. 2020. Vol. 56. N 14. P. 1431 – 1435. DOI: 10.1134/S0020168520140022
2. Danilova Y. V., Savelyeva V. B., Danilov B. S., et al. Noble metals in rocks of the sarma group: phase composition and element associations / Geochem. Int. 2021. Vol. 59. N 3. P. 301 – 313. DOI: 10.1134/S001670292101002X
3. Shevelev G. A., Vasilenko L. I., Kamenskaya E. N., et al. Noble and Rare Metals in Some Coal Deposits of Kazakhstan / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 38 – 44 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44
4. Pelipasov O. V., Polyakova E. V. Matrix effects in atmospheric pressure nitrogen microwave induced plasma optical emission spectrometry / J. Anal. At. Spectrom. 2020. Vol. 35. P. 1389 – 1394. DOI: 10.1039/D0JA00065E
5. Polyakova E. V., Pelipasov O. V. Plasma molecular species and matrix effects in the Hummer cavity microwave induced plasma optical emission spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2020. Vol. 173. 105988. DOI: 10.1016/j.sab.2020.105988
6. Zarubin I. A. Capabilities of a Compact Kolibri-2 Spectrometer in Atomic Emission Spectral Analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 114 – 117 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-114-117
7. Vaschenko P. V., Labusov V. A., Lihachev A. V. Recovery of the radiation intensity distribution at the surface of a multi-element solid state detector / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 94 – 95 [in Russian].
8. Niemi S., Cropper M., Szafraniec M., Kitching T. Measuring a charge-coupled device point spread function: euclid visible instrument CCD273-84 PSF performance / Exp. Astron. 2015. Vol. 39. P. 207 – 231. DOI: 10.1007/s10686-015-9440-7
9. Mahato S., De Ridder J., Meynants G., et al. Measuring Intra-pixel Sensitivity Variations of a CMOS Image Sensor / IEEE Sens. J. 2018. Vol. 18. N 7. P. 2722 – 2728. DOI: 10.1109/JSEN.2018.2798698
10. Fumo P., Waldron E., Laine Juha-Pekka, Evans G. Pixel response function experimental techniques and analysis of active pixel sensor star cameras / J. Astron. Telesc., Instr. Syst. 2015. Vol. 1. N 2. 028002. DOI: 10.1117/1.JATIS.1.2.028002
11. Tharun B., Georgiev T., Gille J., Goma S. Contrast computation methods for interferometric measurement of sensor modulation transfer function / J. Electron. Imaging. 2018. Vol. 27. N 1. 013015. DOI: 10.1117/1.JEI.27.1.013015

12. **Belousov D. A., Poleshchuk A. G., Khomutov V. N.** Device for Characterization of the Diffraction Pattern of Computer-Generated Holograms in a Wide Angular Range / *Optoelectron. Instrument. Proc.* 2018. Vol. 54. P. 139 – 145.
DOI: 10.3103/S8756699018020048
13. **Veiko V. P., Korol'kov V. P., Poleshchuk A. G., et al.** Study of the spatial resolution of laser thermochemical technology for recording diffraction microstructures / *Quantum Electron.* 2011. Vol. 41. P. 631 – 636.
DOI: 10.1070/QE2011V041N07ABEH014528
14. **Poleshchuk A. G., Korolkov V. P.** Fabrication and certification of high-quality and large-aperture CGHs for optical testing / *Proc. of the EOS Topical Meeting on Diffractive Optics*, Rochester, NY, USA, 9 – 11 October 2006. P. 20 – 23.
DOI: 10.1364/OFT.2006.OFTuB2
15. **Poleshchuk A. G., Korolkov V. P., Cherkashin V. V., et al.** Minimization methods of direct laser recording errors of diffractive optical elements / *Optoelectron. Instrument. Proc.* 2002. Vol. 38. N 3. P. 3 – 19.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-27-33>

НОВЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР «ГРАНД-2000»

© **Анатолий Александрович Дзюба^{1,2}, Владимир Александрович Лабусов^{1,2,3*}, Игорь Александрович Зарубин^{1,2,3}**

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 1.

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 1, к. 100;

*e-mail: labusov@vmk.ru

³ Новосибирский государственный технический университет, Россия, 630073, г. Новосибирск, просп. К. Маркса, д. 20.

*Статья поступила 23 сентября 2021 г. Поступила после доработки 7 ноября 2021 г.
Принята к публикации 24 ноября 2021 г.*

Для снижения вероятности спектральных наложений при прямом анализе порошков геологических проб методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии создан спектрометр «Гранд-2000» с рабочим диапазоном 190 – 780 нм с двумя параллельно работающими полихроматорами на основе схемы Пашена-Рунге и анализаторами МАЭС. Первый полихроматор, выполненный на основе вогнутой дифракционной решетки 2400 штр/мм с радиусом кривизны поверхности подложки два метра, регистрирует интенсивность излучения в области 190 – 350 нм с повышенным разрешением. Цель работы — экспериментальное определение светосилы и спектрального разрешения спектрометра «Гранд-2000» с анализаторами МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000. Светосилу определяли путем сравнения значений интенсивности спектральных линий, зарегистрированных с использованием спектрометров «Гранд-2000» и «Гранд». Разрешение спектрометра (ширину спектральной линии на полувысоте) определяли для различных конфигураций прибора, которые отличались типами линеек фотодетекторов. Установлено, что новый спектрометр «Гранд-2000» с линейками БЛПП-4000 имеет вдвое лучшее разрешение (4 пм) по сравнению со спектрометром «Гранд». При этом светосила спектрометра «Гранд-2000» ниже в 3 – 8 раз в зависимости от длины волны. Показано, что спектрометр «Гранд-2000» с линейками БЛПП-2000 имеет пятикратное преимущество в отношении сигнал-шум в коротковолновой области спектра по сравнению со спектрометром «Гранд» с БЛПП-4000, при этом их спектральные разрешения равны.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектрометр; спектральное разрешение; светосила; «Гранд»; анализатор спектров МАЭС; линейка фотодетекторов.

A NEW ATOMIC-EMISSION SPECTROMETER GRAND-2000

© **Anatoly A. Dzyuba^{1,2}, Vladimir A. Labusov^{1,2,3*}, Igor A. Zarubin^{1,2,3}**

¹ Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 1, prosp. Akademika Koptyuga, Novosibirsk, 630090, Russia.

² VMK-Optoelektronika, 1-100, prosp. Akademika Koptyuga, Novosibirsk, 630090, Russia; *e-mail: labusov@vmk.ru

³ Novosibirsk State Technical University, 20, prosp. K. Marksa, Novosibirsk, 630073, Russia.

Received September 23, 2021. Revised November 7, 2021. Accepted November 24, 2021.

The design of a Grand-2000 atomic emission spectrometer is considered. The optical efficiency and spectral resolution of a Grand-2000 spectrometer are compared with the corresponding characteristics of a Grand spectrometer with multi-element emission spectrum analyzers based on BLPP-2000 and BLPP-4000 photodetector arrays. The optical efficiencies are compared using the ratio of spectral line intensities recorded on the two spectrometers using the same types of photodetectors. The resolution of the spectrometers (FWHM of the spectral line) is measured using different types of photodetectors. It is shown that, when using BLPP-4000 photodetectors, the resolution of a Grand-2000 spectrometer is twice as large (4 pm), compared to a Grand spectrometer. The optical efficiency of a Grand-2000 spectrometer is 3 – 8 times lower, depending on the wavelength. It is also shown that a Grand-2000 spectrometer with BLPP-2000 photodetector arrays has better optical efficiency in the short-wavelength region compared to a Grand spectrometer with BLPP-4000 photodetector arrays at the same values of the spectral resolution.

Keywords: atomic emission; spectrometer; spectral resolution; optical efficiency; Grand; spectrum analyzer; MAES; photodetector arrays.

Введение

В настоящее время при проведении поиска полезных ископаемых широко применяют метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с введением пробы способом просыпки-вдувания в дуговой разряд переменного тока [1 – 3]. Дуговая АЭС зарекомендовала себя как чувствительный и экспрессный метод многоэлементного анализа, характеризующийся низкой себестоимостью, поскольку метод не требует переведения проб в раствор и отделения аналитов от матрицы. Одной из разновидностей АЭС является метод сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии (САЭС) [4, 5], суть которого заключается в регистрации всплесков интенсивности на длине волны аналитической линии элемента от отдельных частиц вещества, непрерывно поступающих в плазму. Способ эффективен для определения элементов, которые находятся в пробе в виде отдельных включений, например, благородных металлов, при попадании которых в плазму разряда в спектре наблюдаются всплески интенсивности на длинах волн линий этих элементов. В настоящее время пределы обнаружения для САЭС составляют (г/т): Au — 0,004; Ag — 0,05; Pd — 0,0013; Pt — 0,03 [6]. Метод получил широкое распространение при поиске благородных металлов [7 – 11] также и благодаря наличию современных спектрометров, производимых предпри-

ятием «ВМК-Оптоэлектроника», в частности, спектрометра «Гранд», современные версии которого основаны на высокочувствительных линейках фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 [12]. Пространственная разрешающая способность линеек БЛПП-4000 в два раза выше, чем БЛПП-2000, поэтому представляется более целесообразным использовать БЛПП-4000 при анализе геологических образцов, сложные атомно-эмиссионные спектры которых характеризуются многочисленными взаимными наложениями. В целях дальнейшего развития метода САЭС был разработан спектрометр высокого разрешения с диаметром круга Роуланда 2 м — «Гранд-2000».

Цель настоящей работы — экспериментальное определение светосилы и спектрального разрешения спектрометра «Гранд-2000» с анализаторами МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000, а также сравнение этих характеристик с характеристиками спектрометра «Гранд» [9].

Экспериментальная часть

Конструктивно спектрометр «Гранд-2000» состоит из двух параллельно работающих полихроматоров на основе схемы Пашена – Рунге. Первый полихроматор выполнен на основе вогнутой дифракционной решетки 2400 штр/мм с радиусом кривизны поверхности подложки два метра. Спектр на выходе первого полихроматора в диапазоне 190 – 350 нм регистрируют две сборки линеек фотодетекторов БЛПП-2000 или БЛПП-4000 по 14 линеек каждая. Второй полихроматор выполнен на основе вогнутой дифракционной решетки 900 штр/мм с радиусом кривизны поверхности подложки один метр. Спектр на выходе второго полихроматора в диапазоне 350 – 780 нм регистрирует одна сборка из 14 линеек фотодетекторов БЛПП-2000 или БЛПП-4000. В данной работе для исследований использовали первый полихроматор в спектральном диапазоне 190 – 350 нм.

Как упоминалось ранее, отличие нового спектрометра «Гранд-2000» от «Гранд» заключается в увеличенном до двух метров диаметре круга Роуланда, при этом в обоих спектрометрах используются дифракционные решетки 2400 штр/мм, что приводит к двухкратному увеличению линейной дисперсии нового спектрометра относительно спектрометра «Гранд». Таким образом, при применении одинаковых линеек фотодетекторов ожидается двухкратное увеличение спектрального разрешения. Различие полихроматоров иллюстрирует рис. 1.

Как известно, светосила спектрометров, построенных по схеме Пашена – Рунге, обратно

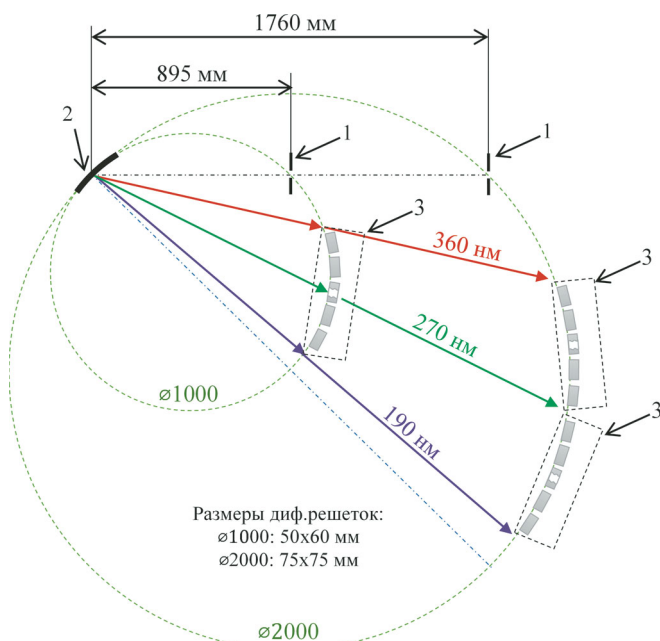


Рис. 1. Схематическое изображение полихроматоров коротковолнового диапазона «Гранд» и «Гранд-2000»: 1 — входная щель; 2 — дифракционная решетка; 3 — сборка 14 линеек фотодетекторов БЛПП-4000

Fig. 1. Schematic representation of the short-wavelength polychromators (Grand and Grand-2000): 1 — entrance slit; 2 — diffraction grating; 3 — assembly of 14 BLPP-4000 linear photodetectors

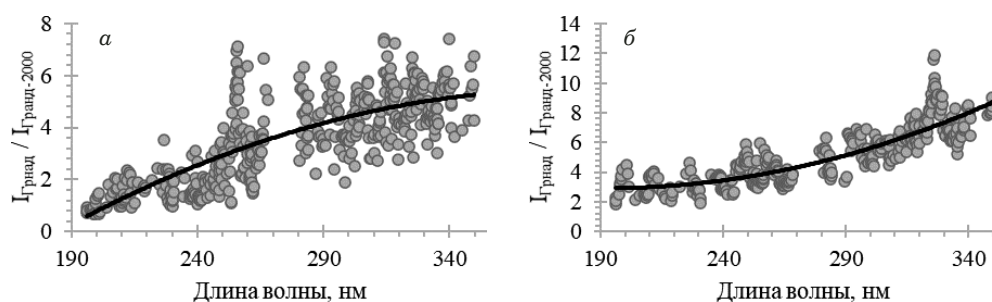


Рис. 2. Зависимость соотношения интенсивностей спектральных линий для спектрометров «Гранд» и «Гранд-2000» от длины волны при регистрации линейкой фотодетекторов БЛПП-2000 (а) и БЛПП-4000 (б)

Fig. 2. Wavelength dependence of the ratio of spectral line intensities recorded by Grand and Grand-2000 spectrometers using BLPP-2000 (a) and BLPP-4000 (b) photodetector arrays

пропорциональна квадрату радиуса круга и описывается формулой [13]:

$$E = \rho B a_0 H / r^2, \quad (1)$$

где ρ — коэффициент отражения решетки; B — яркость источника излучения; a_0 и H — ширина и высота заштрихованной области решетки; r — радиус круга Роуланда.

Следовательно, увеличение диаметра круга Роуланда при прочих равных условиях несомненно приведет к уменьшению светосилы прибора, поэтому для компенсации данного изменения были увеличены размеры дифракционной решетки. Решетка спектрометра «Гранд» имеет размеры 50×60 мм, «Гранд-2000» — 75×75 мм. Таким образом, в соответствии с приведенной формулой расчетное различие в светосиле приборов (без учета коэффициента отражения) $E_{\text{Гранд}}/E_{\text{Гранд-2000}} \approx 2,1$.

Однако существует ряд факторов, способных повлиять на значения светосилы и спектрального разрешения прибора, поэтому была создана экспериментальная установка для сравнения спектрометров «Гранд» и «Гранд-2000» по данным показателям. Она состояла из электродуговой установки «Поток» для анализа порошковых проб способом просыпки-вдувания и исследуемого спектрометра. В качестве детекторов применяли сборки линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000. Установка «Поток» работала в условиях, оптимизированных для САЭС [14]. Режим работы установки: дуга переменного непрерывного тока ± 22 А с частотой 100 Гц; обжиг электродов — 30 А в течение 2 с. Сигнал регистрировали в течение 16,5 с при времени базовой экспозиции 3 мс. Ширина и высота щели спектрометра «Гранд» составляли 15 мкм и 5 мм соответственно, «Гранд-2000» — 15 мкм и 10 мм. При анализе геологических и технологических проб различного состава навеску массой 150 мг равномерно рассыпали на транспортере и подавали в дуговой разряд со скоростью 13 мм/с.

Для корректного сравнения светосилы в обоих спектрометрах использовали анализаторы МАЭС с одинаковыми типами линеек фотодетекторов при идентичных условиях регистрации спектров. Спектральное разрешение спектрометров оценивали с применением линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 также при идентичных условиях.

Обсуждение результатов

Сравнение светосилы. Интенсивность спектральных линий (I) определяли по двум фотоячейкам в окрестности максимума линий в зарегистрированных МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 интегральных спектрах. На рис. 2 представлены полученные в ходе эксперимента зависимости отношения интенсивности спектральных линий, зарегистрированных спектрометрами «Гранд» и «Гранд-2000» с применением линеек БЛПП-2000 и БЛПП-4000, от длины волны. Значения интенсивности, зарегистрированные спектрометром «Гранд-2000» с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 при экспозиции 1,5 мс, были умножены на 2, поскольку в остальных случаях экспозиция составляла 3 мс. Экспериментальные данные были аппроксимированы полиномом второго порядка. Видно, что интенсивности спектральных линий для спектрометра «Гранд» при использовании линеек БЛПП-2000 в 1–5 раз больше, чем для спектрометра «Гранд-2000», а в случае линеек БЛПП-4000 — в 3–8 раз. Такое различие имеет две причины: во-первых, в сборке линеек БЛПП-2000 анализатора МАЭС для спектрометра «Гранд» в конструкции на нечетных линейках используются зеркала, коэффициент отражения которых значительно падает в области длин волн меньше 230 нм; во-вторых, количество фотоячеек, на которые падает излучение, для спектрометра «Гранд» практически не меняется при смене линеек фотодетекторов, в то время как для спектрометра «Гранд-2000» это количество возрастает при смене линеек БЛПП-2000 на

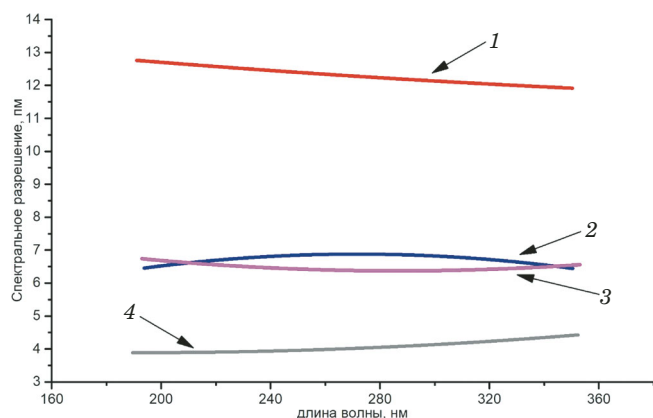


Рис. 3. Зависимость спектрального разрешения спектрометров от длины волны: 1 — «Гранд» с линейками фотодетекторов БЛПП-2000; 2 — «Гранд» — БЛПП-4000; 3 — «Гранд-2000» — БЛПП-2000; 4 — «Гранд-2000» — БЛПП-4000

Fig. 3. Dependence of the spectral resolution of spectrometers on the wavelength: 1 — Grand with BLPP-2000 photodetector arrays; 2 — Grand with BLPP-4000; 3 — Grand 2000 with BLPP-2000; 4 — Grand 2000 with BLPP-4000 photodetector arrays

БЛПП-4000, и, кроме того, при использовании последних возрастает с увеличением длины волны. Это приводит к распределению излучения на большее количество фотоячеек и падению его измеряемой интенсивности, которую вычисляли по интегралу сигналов с двух соседних фотоячеек.

Ранее в работе [15] было показано, что отношение сигнал-шум (ОСШ) линейки БЛПП-2000 выше, чем у БЛПП-4000 примерно в 5 раз. Отсюда следует, что график соотношения ОСШ спектрометра «Гранд» с анализаторами МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-4000 и ОСШ спектрометра «Гранд-2000» с БЛПП-2000 будет иметь вид, аналогичный графику на рис. 2, но значения соотношения уменьшатся в 5 раз и составят от 0,2 до 1, при этом спектральные разрешения приборов будут равны. Это говорит о пятикратном преимуществе в ОСШ спектрометра «Гранд-2000» с линейками БЛПП-2000 в сравнении со спектрометром «Гранд» с БЛПП-4000 в коротковолновой области спектра.

Сравнение разрешения. Разрешение спектрометров оценивали по ширине спектральных линий на их полувысоте. Подробно способ вычисления описан в работе [16]. На рис. 3 приведены зависимости ширины спектральных линий от длины волны для спектрометров «Гранд» и «Гранд-2000». Из зависимостей видно, что разрешение спектрометра «Гранд» улучшается примерно в два раза с применением линеек фотодетекторов БЛПП-4000 вместо БЛПП-2000. При этом разрешение спектрометров «Гранд» с БЛПП-4000 и «Гранд-2000» с БЛПП-2000 становится практически одинаковым. Наилучшим разрешением обладает конфигурация 4 (спектро-

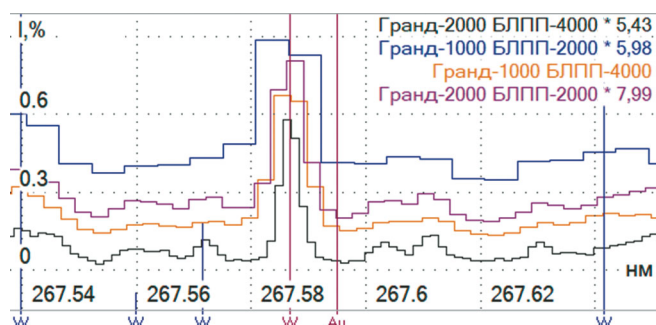


Рис. 4. Фрагмент спектра ГСО состава алюмосиликатных рыхлых отложений СГХМ-4 с линией W I 267,5867 нм, расположенной рядом с линией Au I 267,595 нм, зарегистрированной линейками БЛПП-2000 и БЛПП-4000 спектрометров «Гранд» и «Гранд-2000» (исходные значения были умножены на коэффициент для согласования масштаба)

Fig. 4. Fragment of the spectrum of a reference material of loose aluminosilicate deposits (SGKhM-4) with W I 267,5867 nm spectral line located near the Au I 267,595 nm line recorded by BLPP-2000 and BLPP-4000 photodetector arrays on Grand and Grand-2000 spectrometers (the intensity values are multiplied by a factor to match the scale)

метр «Гранд-2000» с БЛПП-4000): его значение уменьшается примерно в два раза по сравнению с конфигурациями 2 и 3 на рис. 3.

Для наглядного представления изменения спектрального разрешения на рис. 4 показан фрагмент спектра ГСО состава алюмосиликатных рыхлых отложений СГХМ-4 с линией вольфрама 267,5867 нм, расположенной рядом с линией золота 267,595 нм. Видно спектральное наложение линии W I 267,5867 нм на линию Au I 267,595 нм из-за недостаточного разрешения спектрометра «Гранд» с линейками БЛПП-2000. В спектре, полученном с использованием линеек БЛПП-4000 в спектрометре «Гранд» и БЛПП-2000 в «Гранд-2000», спектральное наложение линии W на линию Au становится значительно меньше, а для спектрометра «Гранд-2000» с БЛПП-4000 такого наложения не наблюдается, что иллюстрируют фрагменты спектров, представленные на рис. 5.

Сравнение результатов анализа. Комплексное влияние разных конфигураций приборов на результаты сцинтилляционного анализа исследовали при определении золота в геологических образцах: анализировали СО, паспортные данные которых представлены в табл. 1. Способ вычисления аналитического сигнала для определения валового содержания золота и количества вспышек его частиц-носителей подробно описан в работе [6]. Полученные градуировочные зависимости представлены на рис. 6 и 7. Угол наклона всех полученных графиков близок к 45°, что свидетельствует о близости выбранных условий получения, регистрации и обработки аналитических сигналов к оптимальным. Среднеквадрати-

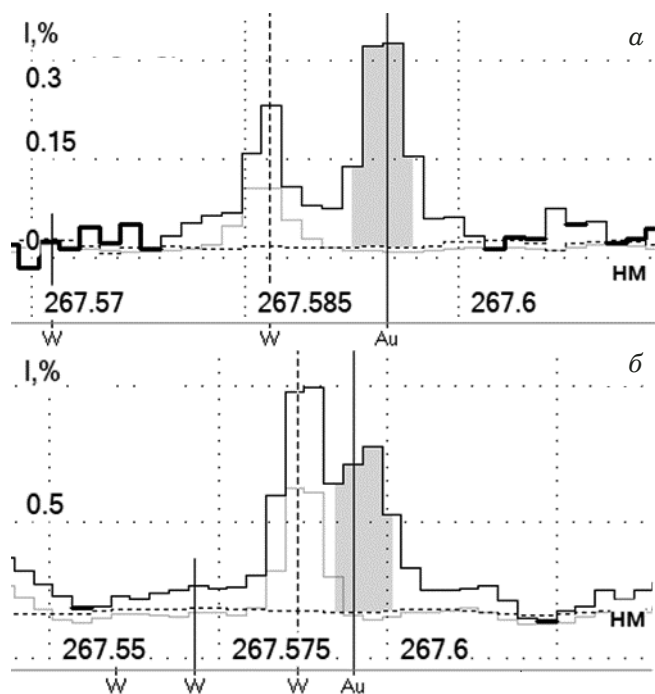


Рис. 5. Фрагменты спектра ГСО СГХМ-4 со вспышкой интенсивности линии Au I 267,595 нм вблизи линии W I 267,5867 нм, зарегистрированного линейками БЛПП-4000 на спектрометре «Гранд-2000» (а) и «Гранд» (б)

Fig. 5. Fragments of the spectrum of the SSS of aluminosilicate loose deposits (SGKhM-4) that contain a flash of the Au I 267.595 nm spectral line located near W I 267.5867 nm line recorded by BLPP-4000 photodetector arrays on a Grand-2000 (a) and Grand (b) spectrometers

ческие отклонения (СКО) градуировочных графиков для всех конфигураций за исключением «Гранд-2000» — БЛПП-4000 различались незначительно, следовательно, конфигурация оборудования практически не влияет на повторяемость результатов анализа. Повышение СКО для конфигурации «Гранд-2000» с БЛПП-4000, возможно, связано с меньшей чувствительностью этой линейки фотодетекторов и, как следствие, обнаружением меньшего количества вспышек частиц золота, что приводит к повышению СКО.

Важным показателем прибора является предел обнаружения, оценить его можно по значению нулевого порога (Пр0). Его значение — ми-

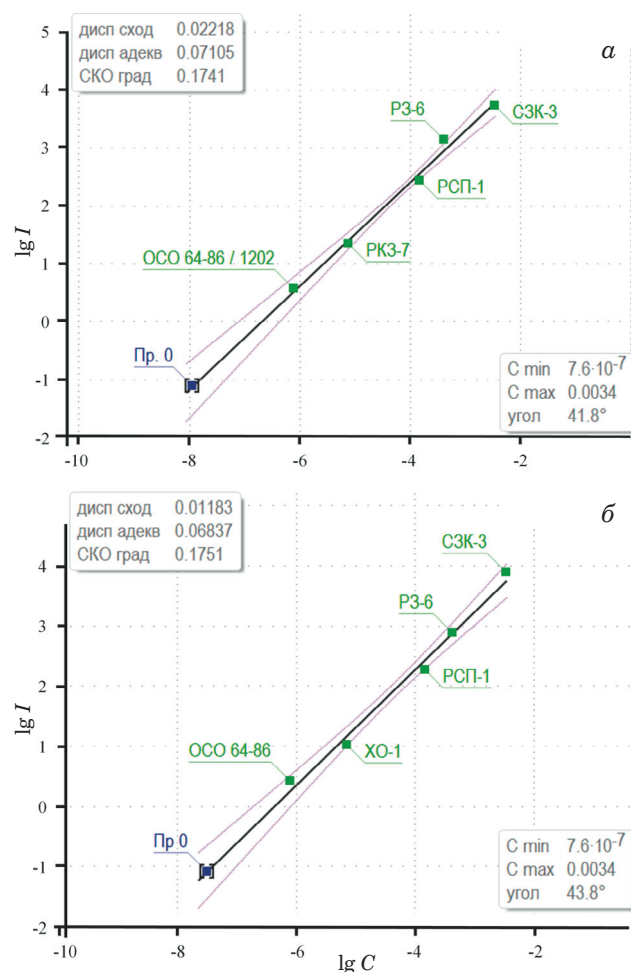


Рис. 6. Градуировочные зависимости для определения золота по линии Au I 267,595 нм методом САЭС, полученные с использованием линеек БЛПП-2000 (а) и БЛПП-4000 (б) спектрометра «Гранд» (время базовой экспозиции — 3 мс)

Fig. 6. Calibration dependences of the intensity I (%) of Au I 267.595 nm spectral line on the Au content C (ppm) in the standard sample obtained using BLPP-2000 (a) and BLPP-4000 (b) photodetector arrays on a Grand spectrometer (base exposure time 3 msec)

нимальная интенсивность одиночной вспышки, которую способен зарегистрировать спектральный прибор, следовательно, увеличение Пр0 приводит к тому, что для вычисления аналитического сигнала используются только интенсив-

Таблица 1. Анализируемые стандартные образцы

Table 1. The reference samples used for analysis

Индекс СО	Номер по реестру страны-производителя	Тип СО	Аттестованное содержание Au, г/т
OSO 64-86	KZ.03/01.00208–2010, Казахстан	Почва	$0,0076 \pm 0,0008$
РСП-1	OSO 202–90, РФ	Руда сульфидно-полиметаллическая	$1,44 \pm 0,05$
РЗ-6	OSO 283–96, РФ	Руда золотосульфидная	$4,1 \pm 0,1$
СЗК-3	ГСО 2739–83, РФ	Флотоконцентрат золотосодержащей руды	34 ± 1
ХО-1	ГСО 1703–86, РФ	Хвосты обогащения	$0,07 \pm 0,01$
РКЗ-7	OSO 494–11, РФ	Руда кварцевая золотосодержащая	$0,076 \pm 0,006$

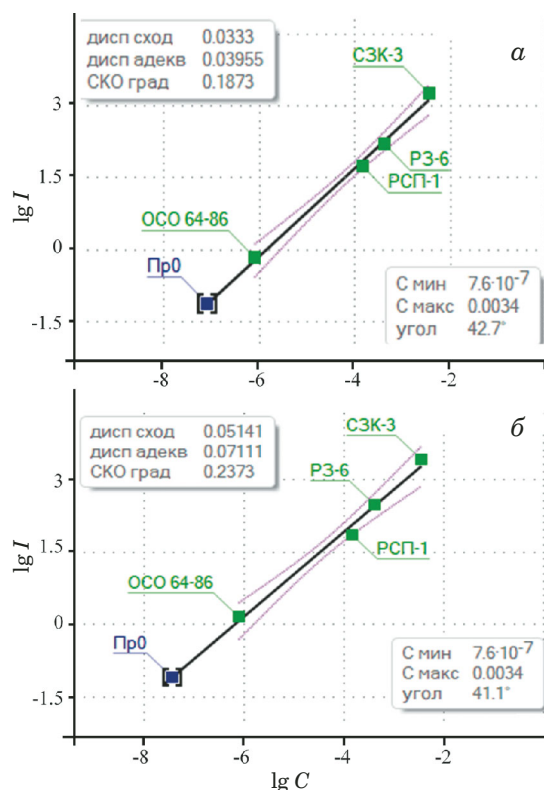


Рис. 7. Градуировочные зависимости для определения золота по линии Au I 267,595 нм методом САЭС, полученные с использованием линеек БЛПП-2000 (а) и БЛПП-4000 (б) спектрометра «Гранд-2000» (время базовой экспозиции — 1,5 (а) и 3 мс (б))

Fig. 7. Calibration dependences of the intensity I (%) of Au I 267,595 nm spectral line on the Au content C (ppm) in the standard sample obtained using BLPP-2000 (a) and BLPP-4000 (b) photodetector arrays on a Grand-2000 spectrometer with a base exposure time of 1.5 msec (a) and 3 msec (b)

ности от более крупных частиц аналита. Подробное описание способа расчета нулевого порога представлено в работе [17]. Определив по градуировочным зависимостям (см. рис. 6, 7) содержание Au, соответствующее интенсивности Пр0, получили значения чувствительности прибора, соответствующие минимальному содержанию аналита в одной единственной частице-носителе

Таблица 2. Пределы обнаружения золота методом САЭС

Table 2. The detection limits of gold determined by scintillation AES

Спектрометр	Детектор (время базовой экспозиции)	Предел обнаружения, мг/т
Гранд	БЛПП-2000 (3 мс)	$0,103 \pm 0,020$
	БЛПП-4000 (3 мс)	$0,7 \pm 0,6$
Гранд-2000	БЛПП-2000 (1,5 мс)	0,8*
	БЛПП-4000 (3 мс)	$3,6 \pm 0,3$

* Результат однократного измерения.

золота, от которой зарегистрирована вспышка. Полученные данные представлены в табл. 2. Стоит отметить, что содержание золота, вычисленное по значению Пр0, не соответствует реальным пределам обнаружения спектрометров, а показывает, какие самые слабые вспышки аналита могут быть зарегистрированы прибором. На практике значение предела обнаружения может оказаться выше из-за влияния внешних факторов, которые не учитывали в ходе эксперимента, в частности, выгорания более мелких частиц до входа в зону регистрации прибора или спектрального влияния при анализе проб с другой матрицей.

Заключение

Таким образом, оценка характеристик спектрометра «Гранд-2000» с анализаторами МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 показала, что разрешение нового спектрометра «Гранд-2000» примерно в два раза лучше, чем спектрометра «Гранд», и замена линеек БЛПП-2000 на БЛПП-4000 в любом из спектрометров приводит к улучшению спектрального разрешения примерно в два раза. При этом с линейками БЛПП-2000 светосила спектрометра «Гранд» равна светосиле «Гранд-2000» в области длины волны 190 нм и превышает ее в 5 раз в области 350 нм, а при замене линеек на БЛПП-4000 преимущество спектрометра «Гранд-2000» в светосиле возрастает до 3 – 8 раз.

С учетом лучшего соотношения сигнал-шум линеек фотодетекторов БЛПП-2000 по сравнению с БЛПП-4000 спектрометр «Гранд-2000» с анализаторами МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 в сравнении со спектрометром «Гранд» с БЛПП-4000 имеет пятикратное преимущество по соотношению сигнал-шум в коротковолновой области спектра. При этом их спектральные разрешения равны.

Использование в спектрометре «Гранд-2000» линеек БЛПП-4000 позволяет добиться разрешения в 4 пм, что при анализе геологических проб, спектры которых часто содержат множество линий, может существенно улучшить результаты определения элементов за счет снижения спектральных наложений на линию аналита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баландина Н. П., Захарова М. Л. Новые возможности применения трехфазной дуги и анализатора МАЭС для спектрального анализа горных пород / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 31 – 34. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-31-34
2. Мирошникова Л. К., Семенякина Н. В., Филипова Н. Е., Шаров С. А. Распределение иттрия и иттербия в породах Норильского региона / Научн. вест. Арктики. 2020. № 9. С. 44 – 49.

3. **Аполицкий В. Н.** Прямой интегрально-сцинтилляционный атомный эмиссионный спектральный метод анализа порошковых проб / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 2. С. 3 – 9.
4. **Райхбаум Я. Д., Малых В. Д., Лужкова М. А.** Сцинтилляционный метод спектрального анализа тантала и ниобия в рудах / Заводская лаборатория. 1963. Т. 6. С. 677 – 680.
5. **Прокопчук С. И.** Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. — Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. — 64 с.
6. **Дзюба А. А., Лабусов В. А., Васильева И. Е. и др.** Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических пробах / Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 1. С. 6 – 15. DOI: 10.15826/analitika.2017.21.1.001
7. **Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Горячева Е. М. и др.** Определение благородных металлов в геологических пробах четырех золоторудных месторождений северо-востока России / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 6. С. 433 – 445. DOI: 10.7868/S004445021806004X
8. **Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Горячева Е. М. и др.** Благородные металлы в образцах черных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь) по данным метода сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии / Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 8. С. 1238 – 1253. DOI: 10.15372/GiG20180808
9. **Заякина С. Б., Леснов Ф. П., Аношин Г. Н., Балухтин А. В.** Атомно-эмиссионное определение благородных металлов в пробах из гидротерм вблизи вулканов Курильских островов с использованием комплекса «Гранд-Поток» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 38 – 41.
10. **Шавекин А. С., Купцов А. В., Заякина С. Б., Аношин Г. Н.** Сравнение результатов сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа, полученных с использованием установки «Поток» и дугового двухструйного плазматрона «Факел» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 97 – 100. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-97-100
11. **Шевелев Г. А., Василенко Л. И., Каменская Э. Н. и др.** Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 38 – 44. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44
12. **Бабин С. А., Селюнин Д. О., Лабусов В. А.** Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 96 – 102. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-96-102
13. **Пейсахсон И. В.** Оптика спектральных приборов. — Л.: Машиностроение, 1975. — 312 с.
14. **Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Васильева И. Е.** Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 24 – 33.
15. **Дзюба А. А., Лабусов В. А., Бабин С. А.** Анализаторы МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 в сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии / Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 1. С. 35 – 42. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.005
16. **Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г.** Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
17. **Шабанова Е. В., Васильева И. Е., Бусько А. Е., Кунаев А. Б.** Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / Аналитика и контроль. 2010. № 4. 2010. С. 186 – 200.

REFERENCES

1. **Balandina N. P., Zakharova M. L.** New Applications of a Three-Phase Arc and a MAES Analyzer for Spectral Analysis of Rocks / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 31 – 34 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-31-34
2. **Miroshnikova L. K., Semenyakina N. V., Fillipova N. E., Sharov S. A.** Distribution of yttrium and ytterbium in the rocks of the Norilsk region / Nauch. Vestn. Arktiki. 2020. N 9. P. 44 – 49 [in Russian].
3. **Apolitsky V. N.** Direct integral-scintillation atomic emission spectral analysis of powder samples / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. N 2. P. 3 – 9 [in Russian].
4. **Raikhbaum Ya. D., Malykh V. D., Lushkova M. A.** Scintillation method for spectral analysis of tantalum and niobium in ores / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1963. Vol. 6. P. 677 – 680 [in Russian].
5. **Prokopchuk S. I.** Scintillation spectral analysis in geology. — Irkutsk: Izd. Inst. Geokhimii SO RAN, 1994. — 64 p. [in Russian].
6. **Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasil'eva I. A., et al.** Analytical capabilities of "Grand-Potok" spectral system for the scintillation determination of gold and silver in geological samples / Analit. Kontrol'. 2017. Vol. 21. N 1. P. 6 – 15 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2017.21.1.001
7. **Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Goryacheva E. M., et al.** Determination of Precious Metals in Geological Samples from Four Gold Ore Deposits of the North-East of Russia / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 6. P. 539 – 550. DOI: 10.1134/S1061934818040123
8. **Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Goryacheva E. M., et al.** Noble metals in black shales of the Sukhoi Log gold deposit (East Siberia): evidence from scintillation arc atomic-emission spectrometry / Rus. Geol. Geophys. 2018. Vol. 59. N 8. P. 997 – 1009. DOI: 10.1016/j.rgg.2018.07.019
9. **Zayakina S. B., Lesnov F. P., Anoshin G. N., Balukhtin A. V.** Capabilities of a «Grand-Potok» System for Atomic-Emission Determination of Noble Metals in the Samples from Hydrotherms near the Volcanoes of the Kuril Islands / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 38 – 41 [in Russian].
10. **Shavekin A. S., Kuptsov A. V., Zayakina S. B., Anoshin G. N.** Comparison of the Results of Scintillation Atomic Emission Analysis Obtained on Spectral System "Potok" and a Two-Jet Arc Plasmatron "Fakel" / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 97 – 100 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-97-100
11. **Shevelev G. A., Vasilenko L. I., Kamenskaya E. N., et al.** Noble and Rare Metals in Some Coal Deposits of Kazakhstan / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 38 – 44 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44
12. **Babin S. A., Selyunin D. O., Labusov V. A.** High-Speed Multichannel MAES Analyzers Based on BLPP-2000 and BLPP-4000 Photodetector Arrays / Inorg. Mater. 2020. Vol. 56. N 14. P. 1431 – 1435. DOI: 10.1134/S0020168520140022
13. **Peisakhson I. V.** Optics of spectral instruments. — Leningrad: Mashinostroenie, 1975 — 312 p. [in Russian].
14. **Shabanova E. V., Bus'ko A. E., Vasil'eva I. E.** Scintillation arc atomic emission analysis of powder samples using MAES with high temporal resolution / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 24 – 33 [in Russian].
15. **Dzyuba A. A., Labusov V. A., Babin S. A.** Testing of MAES analyzers with BLPP-2000 and BLPP-4000 photodetector linear arrays in a "GRAND-POTOK" spectral system / Analit. Kontrol'. 2019. Vol. 23. N 1. P. 35 – 42 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.005
16. **Labusov V. A., Put'makov A. N., Zarubin I. A., Garannin V. G.** New multichannel optical spectrometers based on MAES analyzers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 7 – 13 [in Russian].
17. **Shabanova E. V., Vasilyeva I. E., Busko A. E., Kunaev A. B.** Estimation of Au- and Ag- particle sizes in geological samples using high time-resolved scintillation atomic emission analysis / Analit. Kontrol'. 2010. Vol. 14. N 4. P. 186 – 200 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-34-40>

ЗОЛОТО В ПИРИТАХ И СУЛЬФИДАХ ПО ДАННЫМ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА

© Герман Алексеевич Шевелев^{1*}, Эмма Николаевна Каменская¹,
Тлеужан Сабиржанович Турмагамбетов¹,
Николай Геннадьевич Каменский²

¹ ТОО «Центр Консалтинг», Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Тлендиева, д. 258В; *e-mail: german@c-consult.kz

² ТОО «Два Кей», Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Тлендиева, д. 258В; e-mail: info@2k.kz

*Статья поступила 22 сентября 2021 г. Поступила после доработки 22 сентября 2021 г.
Принята к публикации 24 ноября 2021 г.*

Метод сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии (САЭС) позволяет при прямом анализе порошковых проб определять помимо общего содержания элемента форму его нахождения в образце и размер включений. С использованием комплекса «Гранд-Поток» проанализировали пробы кристаллов пирита разного размера для определения золота и формы его нахождения. Для всех исследованных пиритов не было отмечено зависимости содержания золота от размеров кристалла: в объеме кристаллов присутствуют частицы размером менее единиц мкм, крупных частиц Au нет. Установлено, что золото и другие драгоценные металлы сосредоточены в поверхностных слоях кристаллов пирита и в дефектах кристаллической решетки в объеме кристалла (по данным САЭС при лазерной абляции пробы в дуговой разряд). В объеме кристаллов пирита общее содержание золота составляет около 2 г/т, платины и серебра — менее 0,02 г/т, тогда как на поверхности содержание Au, Ag, Pt — от 2 до 5 г/т. Предел обнаружения золота методом САЭС составляет 0,01 г/т.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия; сцинтилляции; предел обнаружения; золото; спектры выгорания; стандартные образцы; лазерная абляция.

GOLD IN PYRITES AND SULFIDES BY SCINTILLATION ANALYSIS

© German A. Shevelev^{1*}, Emma N. Kamenskaya¹, Tleuzhan S. Turmagambetov¹,
Nikolay G. Kamensky²

¹ “Center Consalting” LLP, 258V, ul. Tlendieva, Almaty, 050036, Kazakhstan; *e-mail: german@c-consult.kz

² “Two Key” LLP, 258V, ul. Tlendieva, Almaty, 050036, Kazakhstan; e-mail: info@2k.kz

Received September 22, 2021. Revised September 22, 2021. Accepted November 24, 2021.

The method of scintillation atomic emission spectrometry (SAES) allows determination of the form of the element present in the sample and the size of inclusions in addition to the total content of the element in the direct analysis of powder samples. The aim of the work is to verify the expedience of using the direct method of analysis of individual gold particles in studying the possible forms of gold appearance in pyrites and sulfides, including the so-called “invisible” finely divided gold. The measurements were carried out both on individual pyrite single crystals, and on the samples of sulfide gold and brown coal deposits of Kazakhstan. The studies were carried out on a Grand-Potok complex (VMK Optoelektronika, Ltd.) equipped with a laser ablation system and a system for injection of aqueous solutions and aerosols samples. The samples of pyrite crystals of various sizes were analyzed to determine the content and speciation of gold in the samples. No dependence of the gold content on the crystal size was noted for all the studied pyrites. It is shown that gold and other precious metals are concentrated in the surface layers of pyrite crystals and in crystal lattice defects in the bulk of the crystal (according to SAES data during laser ablation of the sample in an arc discharge). The total content of gold in the bulk of pyrite crystals is about 2 g/ton, platinum and silver is less than 0.02 g/ton, while the content of Au, Ag, Pt on the surface ranges from 2 to 5 g/ton. The detection limit of gold determination by the SAES method is 0.01 g/ton. The SAES method can be used for determination of the gold speciation in pyrites and sulfides (finely dispersed, individual particles up to 1 µm or even less).

Keywords: atomic emission spectrometry; scintillation; time resolution; detection limit; gold; nanoparticles; emission spectra; reference materials; laser ablation.

Введение

Известно, что пирит является наиболее распространенным сульфидным минералом золоторудных месторождений. Хотя пирит признан природным концентратором золота, форма нахождения золота в пирите (видимое и рассеянное или «невидимое»), а также механизм его накопления до настоящего времени являются дискуссионными. Анализ форм нахождения золота в пиритах посвящено большое количество работ [1 – 12], основное внимание в которых уделено определению содержания и форм вхождения субмикроскопического и наноразмерного золота в пиритах и сульфидах с применением различных методов. Идентификацию и определение золота проводили методами электронно-зондового микроанализа (РСМА), атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС, ИСП-МС), атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) и др. В работе [8] косвенным образом идентифицировали поверхностно-связанное и структурное золото в пиритах по удельной поверхности кристаллов и их массе, считая, что малоразмерные кристаллы имеют большую поверхность и содержат поверхностно-связанное золото, а крупные кристаллы содержат структурное (объемное) золото. Косвенным методом было установлено, что в исследованных пиритах в основном присутствует поверхностно-связанное золото. Прямое определение форм нахождения золота в пиритах проводят методом РСМА с использованием электронных микроскопов, оснащенных энергодисперсионными спектрометрами, а также методами масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) и масс-спектрометрии с лазерной абляцией (ЛА-МС). В случае РСМА чувствительность определения золота ограничена применением кремниевого энергодисперсионного детектора для регистрации эмиссии характеристического излучения золота и

составляет обычно от десятков г/т и выше. В работе [6] приведены аргументы в пользу того, что золото не может внедриться в решетку пирита из-за большого ионного радиуса атомов по отношению к межплоскостному расстоянию в кристаллах пирита. Кроме того, в экспериментах показано, что при кристаллизации большинства зерен пиритов растворенные примеси и золото выдавливаются на поверхность, в области каверн и дислокаций в виде субмикронных и наноразмерных частиц.

Однако методы, использованные для идентификации золота в указанных работах, позволяют определять только его валовое содержание в пиритах без уточнения нахождения частиц золота в объеме или на поверхности кристаллов. Известно небольшое количество работ, в которых описан прямой локальный анализ распределения золота в пиритах и сульфидах по глубине и поверхности отдельных кристаллов [9 – 12] с использованием методов ВИМС и ЛА-МС. В нашей работе для этой цели предложено использовать метод сцинтилляционной АЭС, регистрирующей вспышки отдельных частиц золота в пробах и позволяющей определять количество частиц, их крупность, содержание и связь золота с другими элементами. Используемый нами атомно-эмиссионный комплекс «Гранд Поток» («ВМК-Оптоэлектроника») [13], дополненный установкой лазерного пробоотбора, позволяет определять локальное распределение частиц золота как на поверхности, так и в объеме монолитных кристаллов пиритов и сульфидов.

Экспериментальная часть

Пробы кристаллов пиритов (рис. 1, 2), истертые до 200 меш (75 мкм), анализировали с использованием комплекса «Гранд Поток» путем просыпки их с транспортной ленты в дуговой разряд. Интенсивность сигнала золота на длине



Рис. 1. Фотографии образцов пирита с разными размерами кристаллов: *a* — 10 × 15 × 12 см; *б* — ~1 см; *в* — до 1 мм и менее (микросульфид)

Fig. 1. Pyrites samples (before grinding) with different crystal size: *a* — 10 × 15 × 12 cm; *b* — 1 cm; *c* — up to 1 mm and less (microsulfide)

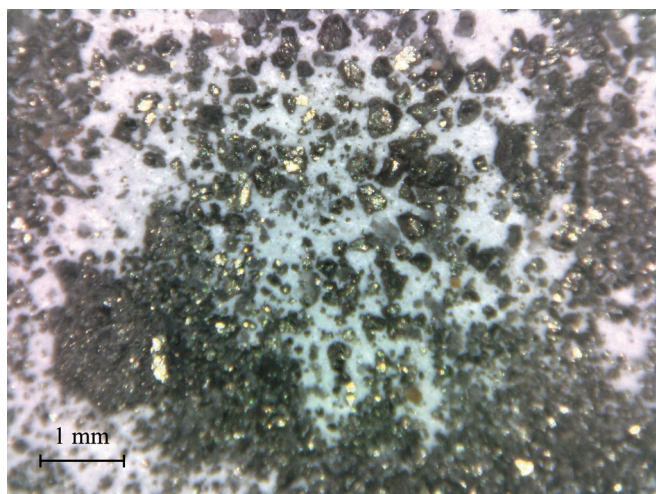


Рис. 2. Фотография кристаллов пирита с друзы на рис. 1, в, которые использовали в данной работе (размер кристаллов пирита — от 40 до 470 мкм)

Fig. 2. Pyrite crystals (from 40 up to 470 μm) taken from the nodule shown in Fig. 1c (before grinding)

волны 267,595 нм измеряли в течение поступления пробы в дуговой разряд (13 – 15 с) с дискретностью от 3 до 10 мс. При этом регистрировали общее количество частиц, интенсивности вспышек отдельных частиц и их общую интенсивность в образцах пиритов. Содержание Au в исследуемых образцах определяли по градуировочному графику, построенному с использованием стандартных образцов (зависимость интенсивности сигнала на длине волны 267,595 нм от концентрации Au). Описанный выше метод позволяет определять и другие примеси в пробах, при этом пределы обнаружения составляют: для Au до — 0,01 г/т, для Ag — до 0,05 г/т. Применение метода САЭС для определения примесей золота в бурых углях описано в работах [14, 15]. Метод САЭС позволяет как своего рода атомно-эмиссионный или сцинтилляционный микроскоп визуализировать наличие частиц золота или какого-либо другого элемента в пробе по их сцинтилляциям, т.е. определять «невидимое» золото в пиритах, сульфидах и других объектах. Проведенная в ТОО «Центр Консалтинг» модернизация прибора «Гранд Поток» позволяет использовать его в режиме сцинтилляций как микроскоп при исследовании растворов, водных аэрозолей и аэрозолей, полученных при лазерной абляции твердых материалов (включая кристаллические образцы, мономинералы, порошки рудных проб с локальностью от 1 мм и более).

Для исследований выбирали монокристаллы пиритов разного происхождения и разных размерностей (от 10 см по грани до единиц мм и менее) (см. рис. 1, 2).

Кроме того, исследовали пириты, входящие в состав углей. Монокристаллы пиритов гото-

вили к анализу согласно методике, описанной выше. Измерения проводили в режиме сцинтилляций. Измеряли интенсивности сигналов Au на длине волны 267,595 нм и примесей на длинах волн, близких к линии золота, для учета их мешающего влияния: Cr 267,598 нм, 267,568 нм; Fe 267,607 нм; Mn 267,585 нм; Ti 267,594 нм; U 267,588 нм; V 267,599 нм; W 267,571 нм, 267,586 нм. Общий состав исследуемых пиритов определяли с использованием рентгеновского энергодисперсионного спектрометра РЛП-21 (ТОО «Аспап Гео», Казахстан).

Обсуждение результатов

На рис. 3 приведены временные регистрограммы интенсивности линии Au 267,595 нм, зарегистрированные при просыпке в дуговой разряд проб, отобранных из объема кристаллов пирита разного размера. В течение времени выгорания пробы (13 – 15 с) на регистрограмме наблюдаются как отдельные вспышки интенсивности (до 15 отн.ед.), так и группы сцинтилляций примерно одинаковой амплитуды в виде шумового спектра. Если частицы Au мелкие (менее 1 мкм), соответствующие им сцинтилляции не заметны на фоне шумового спектра. Для кристалла пирита размером до 10 см по грани (см. рис. 1, а) минимальный размер частиц золота составляет 0,2 – 0,5 мкм, что подтверждает калибровка частиц с помощью микроскопа (0,2 – 0,4 мкм).

Распределение интенсивности линий, далеких от линии золота (Cr 267,568 нм; Fe 267,607; W 267,571 нм; Mn 267,585 нм), носит сплошной характер для всех изученных нами монокристаллов пирита. Сцинтилляции Au становятся видны при разбавлении пробы в 2 раза буфером (рис. 4). В том случае, когда частицы золота крупные (десятки мкм и более), отдельные вспышки золота становятся видны на далеких от линии золота линиях. При исследовании распределения драгметаллов в крупных кристаллах пирита (см. рис. 1, а) было отмечено, что при анализе материала, соскобленного с поверхности кристалла, видны вспышки Au, Ag, Pt (рис. 5).

В случае рассмотрения распределения интенсивности линий, близких к линии золота (Co 267,598 нм; Cr 267,568 нм; Ti 267,594 нм; U 267,588 нм; W 267,586 нм), на регистрограммах присутствуют вспышки интенсивности, соответствующие по времени испарению частиц Au, за счет наложения линии золота на эти линии.

Эксперименты также показали, что для частиц золота менее 0,1 мкм, сцинтилляции которых не выделяются на фоне шумового спектра, разбавление пробы буфером, не содержащим Au, в 2 – 10 раз (интенсивность шумового спектра не должна превышать 0,1 – 0,5 отн.ед.) позволяет

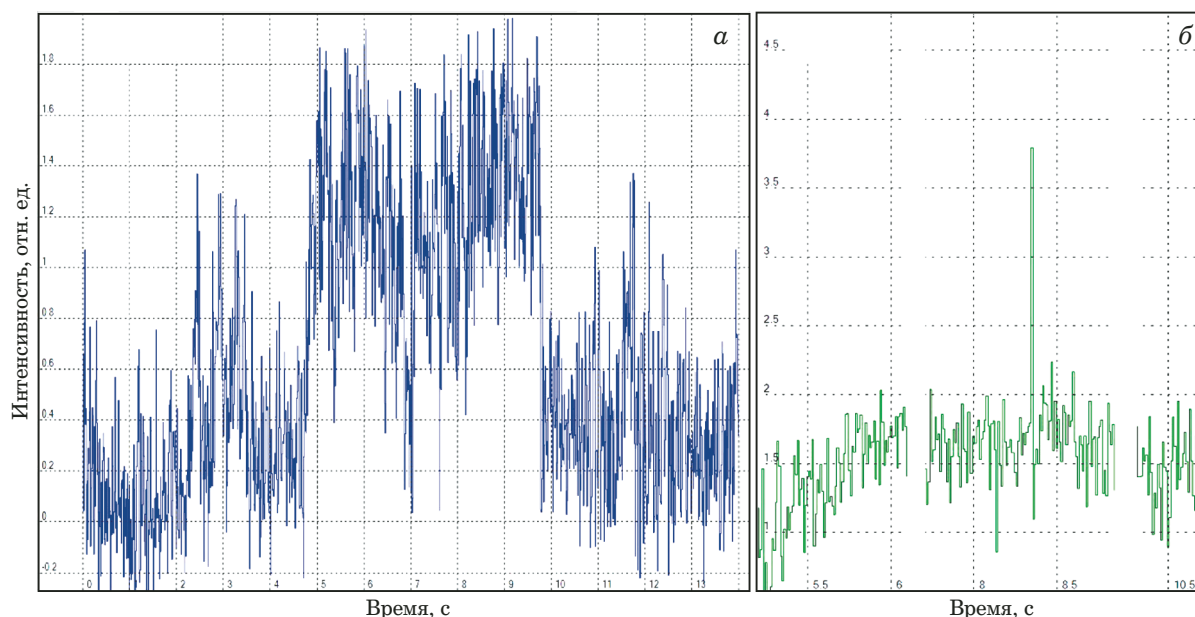


Рис. 3. Временные регистрограммы интенсивности линии Au 267,595 нм для проб, отобранных из объема кристаллов пирита разного размера: *a* — крупного кристалла (рис. 1, *a*); *б* — кристалла малой друзы (рис. 1, *б*)

Fig. 3. Scintillation spectra of the pyrite samples. Time dependence of the intensity of Au 267.595 nm line for the samples taken from the bulk of pyrite crystals of different sizes: *a* — large crystal (Fig. 1*a*); *b* — crystal of a small nodule (Fig. 1*b*)

зарегистрировать вспышки интенсивности от этих частиц. При определении общего содержания золота в этом случае необходимо учитывать фактор разбавления, который выбирают экспериментально.

Следует отметить, что хотя в монокристаллах пиритов основным элементом является железо, матрица не оказывает значительного влияния на сцинтилляции золота в отличие от примесных элементов (W, Cr, Co, V). Наибольшее влияние оказывает W (от 1 % и более), однако оно нивелируется при разбавлении буфером.

В ходе экспериментов было установлено, что для всех исследованных монокристаллов не отмечено увеличения содержания Au в мелких кристаллах пирита, как это описано в работе [8], если это не касается одного месторождения. В исследованных сульфидах, которые по данным РФА содержат от 4 до 10 % меди, цинка, железа и серы, характер сцинтилляций такой же, как и в случае микросульфида пиритов. Не отмечено также связи золота с Cu и Zn по данным САЭС (см. рис. 1, *в*). Вероятнее всего, золото в этом образце связано с пиритом.

Анализ материала, соскобленного с поверхности крупных кристаллов пирита, методом САЭС показал общий характер распределения Au, Ag, и Pt в пиритах. Крупные частицы золота, больше 10 – 15 мкм, отсутствуют. В объеме кристалла пирита (см. рис. 1, *а*) отдельных вспышек Au, Ag, Pt не наблюдается. Шумовой спектр сцинтилляций обусловлен излучением Fe на длине волны 267,607 нм. При разбавлении данной пробы бу-

фером в 2 раза наблюдается резкое уменьшение шума и появление сцинтилляций Au, Ag, Pt (см. рис. 4). Одной из причин этого является понижение температуры дугового разряда и преимущественное выгорание золота с поверхности частиц пирита (сам пирит выгорает при более высокой температуре), а также выгорание примесей хрома, вольфрама, кобальта и т.д. Кроме того, при анализе образцов, содержащих самородное (кварцевожильное) золото (месторождение Гагаринское), наблюдаются сцинтилляции, соответствующие частицам свободного золота до 100 и более мкм (с интенсивностью до 100 и более отн.ед.), как и при анализе проб угля месторождения Шоптыколь, в которых золото было сконцентрировано путем прокаливания. Аналогичная ситуация имеет место для месторождения Бакырчик, где золото связано с пиритом, а частицы золота по данным сцинтилляционного анализа мелкие, до 10 мкм и менее.

При анализе материала, соскобленного с поверхности кристалла (см. рис. 1, *а*), на регистрограмме наблюдаются вспышки интенсивности от 10 до 30 отн.ед., соответствующие частицам Au, Pt и Ag (см. рис. 5). Этот эффект увеличения содержания драгоценных металлов на поверхности кристалла пирита подтверждает выводы, сделанные в работе [6] о том, что растворенные примеси при его кристаллизации концентрируются на поверхности, а также в областях повреждений и дислокаций внутри кристалла. На рис. 6 показаны скопления частиц Au, обнаруженные в объеме кристалла (см. рис. 1, *а*) при лазерной абляции

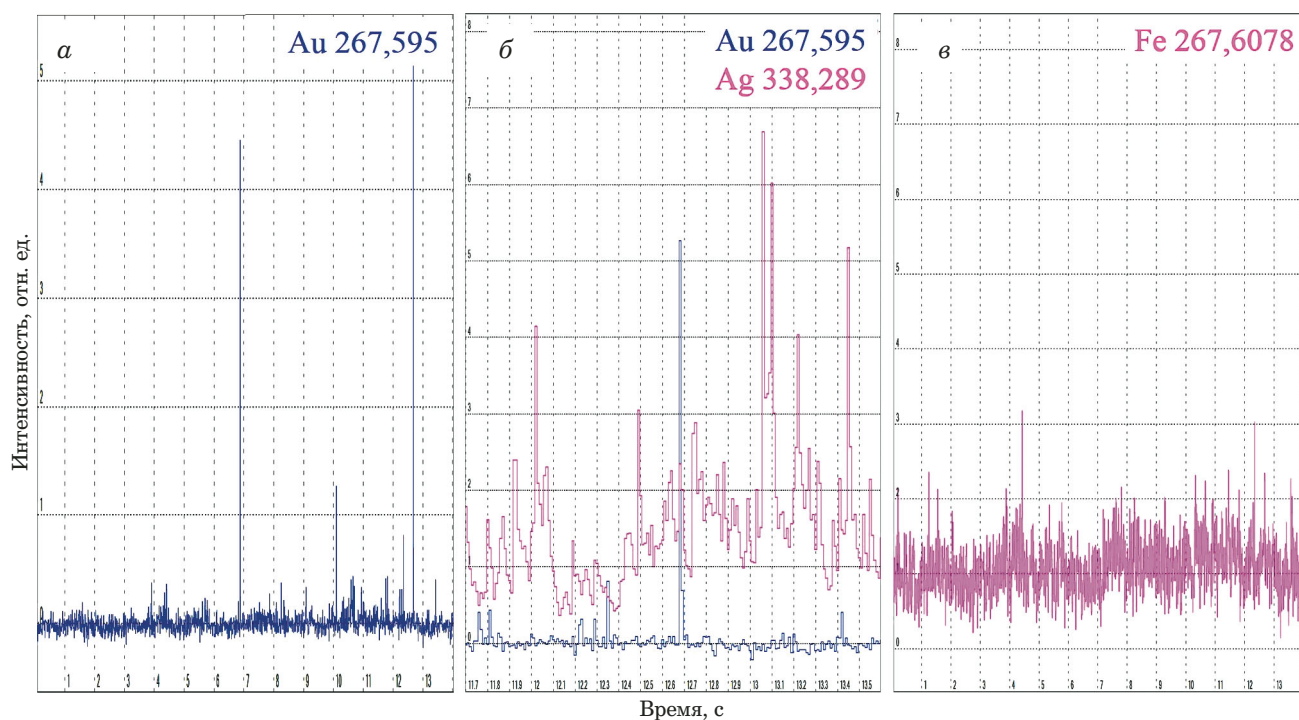


Рис. 4. Зависимость интенсивности линий от времени при анализе методом САЭС проб из объема крупного кристалла пирита (рис. 1, *a*), разбавленных в 2 раза буфером: *a* — Au; *б* — Au и Ag, частицы золота и серебра не связаны; *в* — Fe

Fig. 4. Scintillation spectra of the pyrite samples from the crystal shown in Fig. 1*a* after 2 times dilution with buffer: *a* — Au; *b* — Au and Ag (separated particles of Au and Ag); *c* — continuous background of Fe scintillations

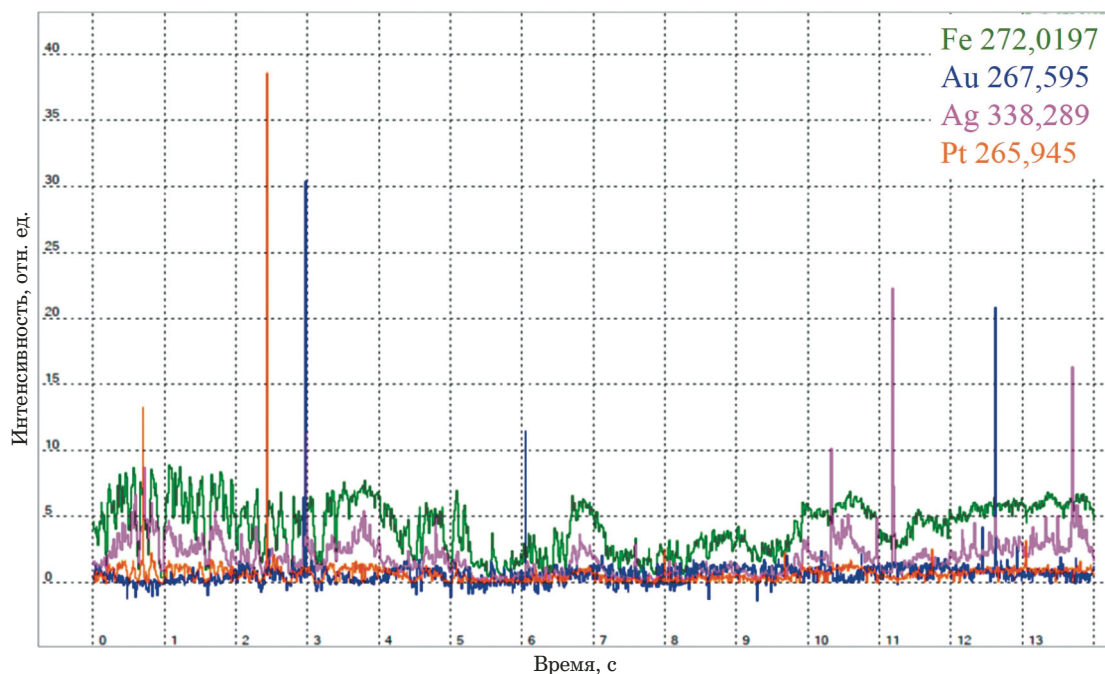


Рис. 5. Временные регистрограммы интенсивности линий ряда элементов при анализе проб с поверхности кристалла пирита (см. рис. 1, *a*) методом САЭС

Fig. 5. Time dependences of the line intensity for several elements obtained by SAES analysis of the samples from the surface of the large pyrite crystal

пробы и просыпке полученного аэрозоля в дуговой разряд комплекса «Гранд Поток». Диаметр сканирования лазерного луча — 2 мм. Размер

скопления золота по оценке составляет примерно $0,040 \times 1,2 \times 0,17$ мм. По результатам сцинтилляционного анализа в объеме кратера присутст-

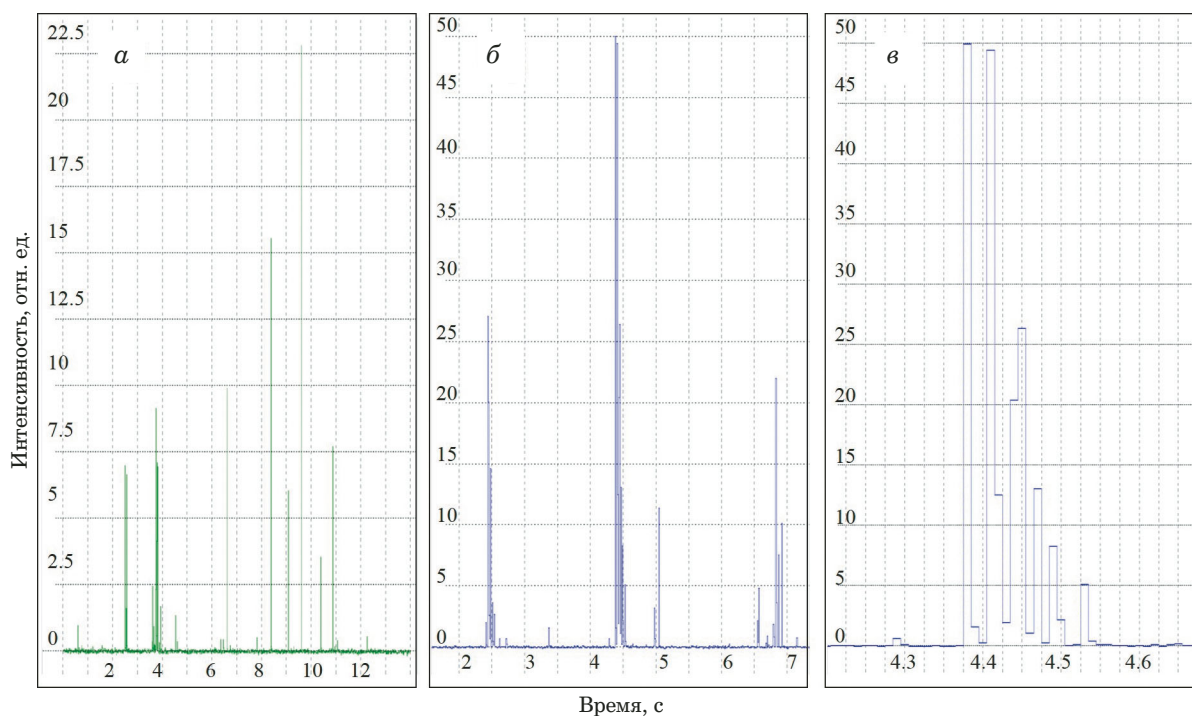


Рис. 6. Фрагменты регистрограммы интенсивности линии золота при лазерной обליации пробы из объема кристалла пирита: *a* — присутствуют как отдельные частицы золота, так и скопления частиц; *б* — большие скопления частиц золота; *в* — фрагмент большого скопления частиц золота

Fig. 6. Scintillation spectrum of Au of the sample taken from the bulk of a pyrite crystal (Fig. 1) obtained by laser ablation: *a* — both individual Au particles and clusters of Au particles are present; *b* — large clusters of Au particles; *c* — a fragment of a large cluster of Au particles

вует только Au (около 2 г/т), а содержание Pt и Ag меньше 0,02 г/т, в то время как на поверхности кристалла содержание Au, Ag, Pt составляет от 2 до 5 г/т. В объеме кристалла пирита обнаружено Au и Ag > 1 г/т (см. рис. 4, б). Это также свидетельствует о том, что Au и Ag мигрируют к поверхности и дислокациям в кристаллах пирита при их кристаллизации. Поскольку в кристаллах пирита расстояние между атомами серы равно 2,05 Å, а размеры атомов Au, Pt и Ag 1,37, 1,38 и 1,17 Å соответственно, эти атомы могут мигрировать в объеме пирита к поверхности и к нарушениям кристаллической структуры. Кроме того, по результатам анализа (см. рис. 6) видно, что интенсивности вспышек золота в скоплении меньше 10 отн.ед. Крупных частиц (вспышек) золота не наблюдается. Минимальный размер частиц золота в пиритах по результатам САЭС при разбавлении проб буфером или при лазерной абляции составляет примерно 0,2 – 0,3 мкм. Это также свидетельствует о том, что в объеме кристаллов пирита присутствует только мелкое, наноразмерное «невидимое» золото. Наличие в кристаллах пирита Au и Ag подтверждают данные САЭС осадков с разрядной камеры: видны только сцинтилляции Au и Ag, сцинтилляций Pt не наблюдается, так как давление ее насыщенных паров на два порядка величины меньше, чем Au и Ag.

Закключение

Таким образом, проведенные исследования показали возможность применения метода САЭС для определения формы нахождения золота в пиритах и сульфидах, а также для регистрации и исследования отдельных частиц золота и других драгоценных металлов и их связи друг с другом.

Для всех исследованных пиритов не отмечено зависимости содержания золота от размеров кристалла. Показано, что крупных частиц золота в объеме кристаллов пирита нет: в основном это частицы размером от единиц мкм и менее. Минимальный размер частиц золота в исследованных пиритах составляет не больше 0,1 – 0,5 мкм.

Установлено, что золото и другие драгоценные металлы сосредоточены в поверхностных слоях кристаллов пирита и в дефектах кристаллической решетки. При этом интенсивности вспышек частиц могут достигать 30 отн.ед. В объеме некоторых кристаллов пиритов при лазерной абляции пробы обнаружены скопления частиц золота в трещинах или полостях с характерными размерами в доли мм. При истирании кристаллов пирита до размеров порядка 75 – 100 мкм и анализе порошка методом САЭС предел обнаружения золота составляет 0,01 г/т.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев Б. С. Пирит золоторудных месторождений. — М.: Наука, 1992. — 143 с.
2. Беликова Г. И., Салихов Д. Н., Бердников П. Г. К вопросу об изоморфизме золота в пирите / Геологический сборник № 3. Информационные материалы ИГ УНЦ РАН. 2003. С. 190 – 193. http://ig.ufaras.ru/File/E2003/03301_03.pdf (дата обращения 22.09.2021).
3. Вареничев А. А., Комогортцев Б. В., Громова М. П. Сырьевая база золота России / Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 8. С. 212 – 220.
4. Викентьев И. В. Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала / Геология рудных месторождений. 2015. Т. 57. № 4. С. 267 – 298. DOI: 10.7868/S001677701504005X
5. Плотинская О. Ю. Минералогия благородных металлов в рудах золото-порфирового месторождения Юбилейное (Казахстан) / Минералогия. 2020. Т. 6. № 3. С. 44 – 53. DOI: 10.35597/2313-545X-2020-6-3-4
6. Рождествина В. М., Неронский Г. И., Бородавкин С. И., Федорова Н. В. Формы вхождения золота в пирит / Труды международной научной конференции «Федоровская сессия-2008». Санкт-Петербург, 2008. С. 92 – 95. <http://minsoc.ru/FilesBase/2008-2-26-0.pdf> (дата обращения 22.09.2021).
7. Сидорова Н. В., Викентьев И. В., Абрамова В. Д., Ковальчук Е. В. Золото и другие элементы-примеси в пирите Березовского месторождения, Средний Урал / Литосфера. 2019. Т. 19. № 2. С. 327 – 336. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-2-327-336
8. Таусон В. Л., Кравцова Р. Г., Смагунов Н. В. и др. Структурное и поверхностное золото в пиритах месторождений разных генетических типов / Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 2. С. 350 – 369. DOI: 10.15372/GiG201400210
9. Morishita Y., Shimada N., Shimada K. Invisible gold in arsenian pyrite from the high-grade Hishikari gold deposit, Japan: Significance of variation and distribution of Au/As ratios in pyrite / Ore Geol. Rev. 2018. Vol. 95. P. 79 – 93. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2018.02.029
10. Morishita Y., Hammond N. Q., Momii K., et al. Invisible Gold in Pyrite from Epithermal, Banded-Iron-Formation-Hosted, and Sedimentary Gold Deposits: Evidence of Hydrothermal Influence / Minerals. 2019. Vol. 9. N 7. P. 447. DOI: 10.3390/min9070447
11. Pokrovski G. S., Kokh M. A., Proux O., et al. The nature and partitioning of invisible gold in the pyrite-fluid system / Ore Geol. Rev. 2019. Vol. 109. P. 545 – 563. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2019.04.024
12. Thella J. S. The influence of mineralogy and surface chemistry on flotation of Cortez complex carbonaceous double refractory gold ore / A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy at The University of Queensland. — Sustainable Minerals Institute Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre, 2018. — 271 p.
13. Дзюба А. А., Лабусов В. А., Васильева И. Е. и др. Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических пробах / Аналитика и Контроль. 2017. Т. 21. № 1. С. 6 – 15. DOI: 10.15826/analitika.2017.21.1.001
14. Шевелев Г. А., Василенко Л. И., Каменская Э. Н. и др. Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 38 – 45. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44
15. Шевелев Г. А., Турмагамбетов Т. С., Каменский Н. Г. Аналитические и методические инновации, применяемые в ТОО «Два Кей». — Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2019. — 80 с.

REFERENCES

1. Andreev B. S. Pyrite of gold deposits. — Moscow: Nauka, 1992. — 143 p. [in Russian].
2. Belikova G. I., Salihov D. N., Berdnikov P. G. About the question of gold isomorphism in pyrite / Geological collection No. 3. Information materials. IG UFRC RAS, 2003. P. 190 – 193 [in Russian]. http://ig.ufaras.ru/File/E2003/03301_03.pdf (accessed September 22, 2021).
3. Varenichev A. A., Komogortsev B. V., Gromova M. P. The raw material base of gold of Russia / Gornyy Inf.-Analit. Byull. 2016. N 8. P. 212 – 220 [in Russian].
4. Vikentev I. V. Invisible and microscopic gold in pyrite: Methods and new data for massive sulfide ores of the Urals / Geol. Rudn. Mestorozhd. 2015. Vol. 57. N 4. P. 237 – 265 [in Russian]. DOI: 10.1134/S1075701515040054
5. Plotinskaya O. Yu. Mineralogy of precious metals in ores of the Yubileinoe porphyry gold deposit (Kazakhstan) / Mineralogiya. 2020. Vol. 6. N 3. P. 44 – 53 [in Russian]. DOI: 10.35597/2313-545X-2020-6-3-4
6. Rozhdestvina V. I., Neronsky G. I., Borodavkin S. I., Fedorova N. V. Forms of the Gold entry in pyrite / Proc. of Int. Sci. Conf. “Fedorov Session 2008”. The Russian Mineralogical Society, St. Petersburg, 2008. P. 92 – 95 [in Russian]. <http://minsoc.ru/FilesBase/2008-2-26-0.pdf> (accessed September 22, 2021).
7. Sidorova N. V., Vikent'ev I. V., Abramova V. D., Koval'chuk E. V. Gold and other impurity elements in pyrite from the Berzovskoe deposit in the Middle Urals / Litosfera. 2019. Vol. 19. N 2. P. 327 – 336 [in Russian]. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-2-327-336
8. Tauson V. L., Kravtsova R. G., Smagunov N. V., et al. Structurally and super-ficially bound gold in pyrite from deposits of different genetic types / Rus. Geol. Geophys. 2014. Vol. 55. N 2. P. 273 – 289. DOI: 10.1016/J.RGG.2014.01.011
9. Morishita Y., Shimada N., Shimada K. Invisible gold in arsenian pyrite from the high-grade Hishikari gold deposit, Japan: Significance of variation and distribution of Au/As ratios in pyrite / Ore Geol. Rev. 2018. Vol. 95. P. 79 – 93. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2018.02.029
10. Morishita Y., Hammond N. Q., Momii K., et al. Invisible Gold in Pyrite from Epithermal, Banded-Iron-Formation-Hosted, and Sedimentary Gold Deposits: Evidence of Hydrothermal Influence / Minerals. 2019. Vol. 9. N 7. P. 447. DOI: 10.3390/min9070447
11. Pokrovski G. S., Kokh M. A., Proux O., et al. The nature and partitioning of invisible gold in the pyrite-fluid system / Ore Geol. Rev. 2019. Vol. 109. P. 545 – 563. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2019.04.024
12. Thella J. S. The influence of mineralogy and surface chemistry on flotation of Cortez complex carbonaceous double refractory gold ore / A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy at The University of Queensland. — Sustainable Minerals Institute Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre, 2018. — 271 p.
13. Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasil'eva I. E., et al. Analytical capabilities of “Grand-Potok” spectral system for the scintillation determination of gold and silver in geo-logical samples / Analit. Kontrol. 2017. Vol. 21. N 1. P. 6 – 15 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2017.21.1.001
14. Shevelev G. A., Vasilenko L. I., Kamenskaya E. N., et al. Noble and rare metals in some coal deposits of Kazakhstan / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 38 – 45 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44
15. Shevelev G. A., Turmagambetov T. S., Kamensky N. G. Analytical and methodological innovations applied in Two Key LLP. — Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2019. — 80 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-41-47>

ИТОГИ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРИБЛИЖЕННО-КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД

© **Нина Петровна Баландина***, **Марина Ларионовна Захарова**

Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А. П. Карпинского (ВСЕГЕИ), Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, Средний просп., д. 74; * e-mail: Nina_Balandina@vsegei.ru

*Статья поступила 21 октября 2021 г. Поступила после доработки 16 ноября 2021 г.
Принята к публикации 24 ноября 2021 г.*

В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ традиционно использовали два основных варианта метода приближенно-количественного атомно-эмиссионного спектрального анализа (ПКЭСА): испарение проб из канала угольных электродов и более производительный способ «просыпки». Сравнивая оба способа введения проб в дуговой разряд, нужно учитывать два основных фактора: количество материала, поступающего в разряд, и полноту испарения химических элементов. Из канала угольного электрода практически полностью испаряется вся навеска массой около 40 мг. Путем просыпки-вдувания достаточно большая порция порошковой пробы (400 – 500 мг) равномерно поступает в дуговой разряд. Первый способ анализа подходит для определения как легко-, так и труднолетучих элементов, а второй способ создает стабильные условия испарения и возбуждения в течение поступления пробы в разряд. По сравнению с испарением из канала электрода способ просыпки-вдувания более чувствителен к изменению валового состава проб и степени дисперсности материала. Это — основные факторы, влияющие на величину систематической погрешности при определении труднолетучих элементов. В спектральной лаборатории систематически проводят анализ ошибок, составляющих суммарную погрешность ПКЭСА. Сравнение результатов анализа одних и тех же образцов (ГСО и проб) с результатами химических методов в течение нескольких лет показало, что максимальный вклад в суммарную погрешность вносили визуальная оценка содержаний и визуальная интерполяция, а также расхождение результатов интерпретации через длительное время и др. Применение анализатора МАЭС и широкие возможности программного пакета «Атом» позволили снизить погрешность результатов анализа благодаря корректному учету фона с возможностью индивидуальных настроек, применению коэффициентов, учитывающих спектральные наложения, а также возможности проводить анализ по нескольким аналитическим линиям. Это позволило применять «постоянные» градуировочные характеристики для анализа пород разнообразного состава.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; геохимия; анализ природных объектов; многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС; погрешность анализа.

MODIFIED APPROXIMATE QUANTITATIVE SPECTRAL ANALYSIS OF ROCKS

© **Nina P. Balandina***, **Marina L. Zakharova**

A. P. Karpinsky All-Russian Research Geological Institute (VSEGEI), 74, prosp. Srednii, St. Petersburg, 199106, Russia;
*e-mail: Nina_Balandina@vsegei.ru

Received October 21, 2021. Revised November 16, 2021. Accepted November 24, 2021.

Two main methods of approximate quantitative atomic emission spectral analysis have traditionally been developed in the Central Laboratory of the Karpinsky All-Russian Research Geological Institute (VSEGEI): evaporation from the channel of carbon electrodes and a more efficient spill method. When comparing these two methods for introducing a sample into the arc discharge, two factors should be taken into account: the amount of material entering the discharge and the completeness of evaporation of chemical elements. A sample weighing about 40 mg is almost completely evaporated from the channel of a carbon electrode. The spill-injection method provides a uniform supply of a large powder sample (400 – 500 mg) into the arc discharge. The first method of analysis is well suited for determination of volatile and nonvolatile elements, whereas the second method provides stable conditions for evaporation and excitation during all the time when the sample is supplied into the discharge. The spill-injection method is more sensitive to changes in the bulk composition of the sample and the particle size of the sample material compared to evaporation from the electrode channel. These are the main factors affecting the magnitude of the systematic error in determining the concentrations of semi-volatile elements. The errors that make

up the total error of approximate quantitative atomic emission spectral analysis are systematically analyzed in spectral laboratories. Comparison of the results of analysis of the same samples (state standard samples) with the results of chemical methods over a period of several years revealed that the maximum contribution to the total error is attributed to the visual assessment of the content and visual interpolation, as well as to a discrepancy in interpretation of results after a long time, etc. The impact of various errors has been reduced through the use of the MAES analyzer and the wide capabilities of the Atom software, which offer a correct consideration of the background with the option of individual settings, the use of coefficients accounting for the interference effect, and the possibility of analysis by several analytical lines of each chemical element thus allowing the use of constant calibration curves for a wide range of rock compositions.

Keywords: atomic emission spectral analysis; geochemistry; analysis of natural objects; multichannel analyzer of emission spectra MAES; error of analysis.

Введение

Приближенно-количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ (ПКЭСА) [1] до сих пор является одним из наиболее распространенных экспрессных методов многоэлементного анализа природных объектов различного происхождения: горных пород, руд, почв, золы углей, растений и пр. Востребованность этого метода для решения многих практических и исследовательских геолого-геохимических задач объясняется сочетанием производительности, экспрессности и экономичности [1 – 3]. Метод позволяет выполнять комплексное определение в горных породах элементов-примесей, представляющих разные геохимические группы: литофилы — Li, Be, P, Sc, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, La, W, сидерофилы — Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, халькофилы — Cu, Zn, Ga, Ge, As, Ag, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi и др. При относительной экономичности метод ПКЭСА позволяет одновременно определять более 40 химических элементов в широком диапазоне содержания — от кларков до десятков процентов, обеспечивая получение достоверной аналитической информации. Применимость спектрального анализа регламентируется нормативно-техническими документами на определенные виды геолого-разведочных работ [1, 3], т.е. метрологические характеристики результатов анализа должны быть достаточными для выявления главнейших геохимических особенностей исследуемого региона, а также для получения статистически значимой количественной оценки важнейших геохимических характеристик геологических объектов [4].

Благодаря техническому прорыву в области модернизации приборов для классического спектрального анализа стало возможным значительно повысить надежность результатов приближенно-количественных определений. Применение высокостабильных систем — многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС [5] наряду с широкими возможностями программного обеспечения (ПО) «Атом» [6] по обработке спектров подняло традиционный спектральный анализ на совершенно иной уровень.

В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ традиционно использовали два основных варианта ПКЭСА: испарение из канала угольных электродов и более производительный метод «просыпки». Сравнивая эти способы введения вещества в дуговой разряд, нужно отметить два основных фактора: количество материала, поступающего в разряд, и полноту испарения химических элементов. Из канала угольного электрода практически полностью испаряется вся навеска, но масса ее относительно невелика — около 40 мг [7, 8]. Однако регистрация фракционного испарения (дистилляция) обеспечивает одинаково благоприятные условия для определения как легколетучих (свинец, олово, цинк и др.), так и труднолетучих элементов (цирконий, ниобий, титан, бериллий и др.). Способ просыпки-вдувания обеспечивает равномерное поступление достаточно большой порции порошка проб (400 – 500 мг) в дуговой разряд. В течение всей экспозиции сохраняется стабильная температура и, как результат, стабильная плотность плазмы. Это приводит к хорошей воспроизводимости значений интенсивности аналитических линий, а значит, и воспроизводимости результатов анализа. Характерной особенностью этого способа является значительная зависимость от летучести элементов в плазме дугового разряда: чем выше летучесть элемента, тем полнее он испаряется. Поэтому многие легколетучие элементы чаще всего имеют более низкий предел определения, чем при способе испарения из канала угольного электрода, который более благоприятен для определения труднолетучих элементов. По сравнению с испарением из канала электрода способ просыпки-вдувания более чувствителен к изменению валового состава проб и степени дисперсности материала. Это — основные факторы, влияющие на величину систематической погрешности при определении труднолетучих элементов.

В спектральной лаборатории систематически проводят анализ ошибок, составляющих суммарную погрешность ПКЭСА. Традиционно считалось, что основной вклад в суммарную погрешность вносит экспонирование спектров, особенно

Таблица 1. Определяемые компоненты и диапазоны определяемых содержаний (испарение из канала угольного электрода, интегральный анализ или дистилляция, т.е. регистрация фракционного испарения)**Table 1.** Chemical elements and their determinable concentration ranges (evaporation from the channel of the graphite electrode, integral analysis or distillation, i.e., registration of fractional evaporation)

Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, г/т	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, г/т
SiO ₂	0,01 – 50*	Yt	0,5 – 100
Al ₂ O ₃	0,001 – 30*	Be	0,5 – 300
MgO	0,001 – 40*	Li	10 – 3000
		Дистилляция	10 – 100
CaO	0,01 – 20*	W	5 – 1000
Fe ₂ O ₃	0,001 – 40*	Mo	0,5 – 10000
K ₂ O	0,08 – 10*	Sn	2 – 3000
		Дистилляция	2 – 80
Na ₂ O	0,01 – 10*	Cu	0,5 – 80000
		Дистилляция	0,5 – 40
P ₂ O ₅	0,05 – 20*	Pb	2 – 99000
		Дистилляция	2 – 90
Sr	0,01 – 10*	Zn	10 – 80000
		Дистилляция	10 – 500
Ba	0,001 – 10*	Cd	3 – 1000
		Дистилляция	3 – 50
TiO ₂	0,001 – 20*	Bi	2 – 300
		Дистилляция	2 – 30
MnO	0,001 – 10*	Ag	0,03 – 1000
		Дистилляция	0,03 – 10
V	2 – 10000	Ge	2 – 100
		Дистилляция	2 – 30
Cr	0,5 – 30000	Ga	2 – 300
		Дистилляция	2 – 40
Co	1 – 1000	As	30 – 80000
		Дистилляция	30 – 500
Ni	1 – 30000	Sb	20 – 80000
		Дистилляция	20 – 100
Zr	10 – 3000	B	5 – 10000
Nb	8 – 300	U	300 – 10000
Sc	1 – 100	Th	100 – 3000
Ce	10 – 1000	Ta	100 – 1000
La	10 – 1000	Te	30 – 3000
Y	1 – 1000		

* Диапазон определяемых содержаний приведен в %.

при испарении вещества из канала электрода. Однако сравнение в течение нескольких лет результатов анализа одних и тех же образцов (ГСО и проб) с результатами химических методов показало, что максимальный вклад в суммарную

Таблица 2. Определяемые компоненты и диапазоны определяемых содержаний (трехфазная просыпка, интегральный анализ)**Table 2.** Chemical elements and the ranges of determinable concentrations (three-phase spill, integral analysis)

Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, г/т	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, г/т
P ₂ O ₅	0,02 – 20*	Li	10 – 3000
MnO	0,0001 – 10*	Mo	0,5 – 10000
TiO ₂	0,0001 – 10*	Nb	5 – 1000
As	2 – 80000	Ni	0,5 – 30000
Ag	0,01 – 100	Pb	1 – 80000
Bi	1 – 300	Sr	50 – 10000
Ba	5 – 10000	Sn	0,5 – 3000
Be	1 – 300	Sc	2 – 100
Co	0,5 – 20000	Sb	10 – 80000
Cr	1 – 30000	B	5 – 10000
Cu	0,5 – 80000	V	1 – 10000
Cd	0,5 – 1000	W	0,5 – 1000
Ce	30 – 1000	Zr	20 – 3000
Ga	1 – 300	Zn	10 – 80000
Ge	0,5 – 100	Y	1 – 1000
La	10 – 1000	Yb	1 – 100

* Диапазон определяемых содержаний приведен в %.

погрешность вносила операция визуальной оценки содержаний. При условии качественной обработки фотопластинок были выявлены именно ошибки визуальной интерполяции, допускаемые аналитиком, расхождения между разными аналитиками, расхождение результатов интерпретации через длительное время и др. При этом для обоих вариантов метода ПЭКСа эти ошибки имели место постоянно, независимо от квалификации аналитика, особенно при испарении из канала электрода с применением способа появления и усиления аналитических линий. Иногда погрешность визуальной интерполяции превышала 100 % независимо от интервала определяемых содержаний элементов.

Только радикальное усовершенствование метода могло свести к минимуму погрешность определения элементов при условии сохранения экспрессности и экономических показателей, превратить традиционный спектральный анализ в источник получения достоверной информации о составе горных пород независимо от квалификации аналитика.

Экспериментальная часть

В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ аналитаторы МАЭС были установлены на спектрографы со скрещенной дисперсией СТЭ-1 с дифрак-

ционной решеткой 600 шт/мм и кварцевой призмой (рабочий спектральный диапазон — 220 – 450 нм). Модернизации подлежали методики испарения из канала угольного электрода и просыпки – вдувания [9, 10].

Методика с испарением из канала угольного электрода предназначена для одновременного экспрессного определения 45 химических элементов в горных породах, почвах, золах торфов, донных отложениях и других объектах окружа-

ющей среды [11]. Минимальная аналитическая навеска пробы — 40 мг. Для возбуждения спектров служит генератор ИВС-28. Экспонирование спектров проводят в режиме полного испарения пробы из канала электрода. Перечень аналитов и диапазоны их определяемых содержаний приведены в табл. 1.

В табл. 2 приведены список аналитов и диапазоны определяемых содержаний методом просыпки – вдувания. Эта методика реализована на

Таблица 3. Результаты статистической оценки анализа сквозных проб (испарение из канала электрода)

Table 3. Statistical estimates of the results of analysis of through samples (evaporation from the electrode channel)

	Год					
	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Сквозная проба В-18 (гранит)						
<i>N</i>	176	128	176	136	188	110
<i>Определяемый элемент Ti</i>						
<i>C_{ср}</i>	0,45 ± 0,03	0,44 ± 0,03	0,35 ± 0,02	0,43 ± 0,02	0,37 ± 0,03	0,37 ± 0,03
<i>Me</i>	0,44 (0,41 – 0,49)	0,45 (0,41 – 0,48)	0,35 (0,33 – 0,38)	0,43 (0,39 – 0,46)	0,37 (0,34 – 0,39)	0,36 (0,33 – 0,39)
ОСКО, %	14	13	15	14	15	19
<i>Определяемый элемент Ni</i>						
<i>C_{ср}</i>	10,2 ± 1,4	10 ± 0,9	13,0 ± 1,4	12,0 ± 1,3	12,4 ± 1,3	11,4 ± 1,4
<i>Me</i>	9,5 (8,8 – 11)	9,8 (8,9 – 11)	12 (11 – 13)	12 (11 – 13)	12 (11 – 13)	11 (10 – 12)
ОСКО, %	29	20	22	23	19	27
<i>Определяемый элемент Si</i>						
<i>C_{ср}</i>	20,6 ± 1,8	20,2 ± 2,0	17,7 ± 2,8	20,0 ± 1,8	20,5 ± 2,7	20,6 ± 1,3
<i>Me</i>	20 (19 – 22)	20 (18 – 22)	16 (14 – 18)	18 (18 – 22)	19 (16 – 25)	20 (19 – 22)
ОСКО, %	18	19	22	21	26	16
<i>Определяемый элемент Pb (дистилляция)</i>						
<i>C_{ср}</i>	21,7 ± 1,8	19,3 ± 1,4	13,8 ± 1,8	21,6 ± 1,9	13,9 ± 1,3	16,2 ± 1,2
<i>Me</i>	21 (19 – 23)	19 (17 – 22)	14 (12 – 15)	22 (20 – 23)	14 (13 – 15)	16 (16 – 17)
ОСКО, %	17	20	25	23	19	16
Сквозная проба В-16 (полимиктовый песчаник)						
<i>Определяемый элемент Ti</i>						
<i>C_{ср}</i>	0,62 ± 0,03	0,50 ± 0,06	0,54 ± 0,06	0,63 ± 0,05	0,54 ± 0,06	0,58 ± 0,06
<i>Me</i>	0,63 (0,60 – 0,65)	0,49 (0,46 – 0,63)	0,54 (0,48 – 0,58)	0,62 (0,55 – 0,68)	0,55 (0,52 – 0,60)	0,61 (0,56 – 0,66)
ОСКО, %	18	23	25	18	21	22
<i>Определяемый элемент Ni</i>						
<i>C_{ср}</i>	30,7 ± 1,7	35,2 ± 1,5	28,7 ± 3,0	34,6 ± 2,5	38,0 ± 4,9	29,9 ± 3,3
<i>Me</i>	31 (28 – 33)	34 (31 – 38)	29,5 (26 – 32)	35 (30 – 38)	37 (32 – 40)	31,5 (28 – 34)
ОСКО, %	22	25	23	18	27	24
<i>Определяемый элемент Si</i>						
<i>C_{ср}</i>	104,3 ± 4,3	103,3 ± 12,4	100,1 ± 9,1	127,6 ± 10,2	108,3 ± 15,6	115,4 ± 10,3
<i>Me</i>	100 (86 – 113)	99 (88 – 118)	100 (87 – 110)	130 (109 – 142)	109 (102 – 119)	110 (103 – 122)
ОСКО, %	23	24	23	16	24	19
<i>Определяемый элемент Pb (дистилляция)</i>						
<i>C_{ср}</i>	24,4 ± 0,9	17,1 ± 1,4	26,5 ± 3,4	23,9 ± 2,0	16,1 ± 3,2	21,3 ± 2,4
<i>Me</i>	24 (22 – 26)	19 (17 – 22)	26 (23 – 29)	25 (21 – 27)	16 (14 – 19)	20,5 (19 – 24)
ОСКО, %	16	20	25	18	26	25

базе комплекса трехфазной дуги (30 А, 380 В, 50 Гц) [12]. Введение порошка в зону разряда дуги осуществляется дозатором в виде шнекового механизма, который высверливает порошок из капсулы (масса навески — 430 мг). Время экспозиции составляет 26 с.

Программа «Атом» обеспечивает синхронизацию запуска генератора, начало считывания и запоминание спектров.

В каждой из этих методик для анализа используют более 100 аналитических линий. При необходимости расширения диапазона определяемых содержаний архив аналитических линий пополняется [3]. Содержания элементов рассчитывают по градуировочным графикам вида $\lg C - \lg I$, где C — массовая доля определяемого элемента в образце, I — интенсивность излучения на длине волны аналитической линии. Для по-

Таблица 4. Результаты статистической оценки анализа сквозных проб (просыпка – вдувание)

Table 4. Statistical estimates of the results of analysis of through samples (spill-injection)

	Год					
	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Сквозная проба 538 (гранит)						
<i>N</i>	169	158	154	131	165	99
<i>Определяемый элемент Ti</i>						
<i>C_{ср}</i>	0,55 ± 0,04	0,50 ± 0,04	0,56 ± 0,06	0,64 ± 0,03	0,66 ± 0,03	0,56 ± 0,04
<i>Me</i>	0,53 (0,49 – 0,58)	0,49 (0,46 – 0,53)	0,57 (0,53 – 0,60)	0,65 (0,59 – 0,70)	0,66 (0,55 – 0,69)	0,57 (0,54 – 0,59)
ОСКО, %	30	22	22	14	11	12
<i>Определяемый элемент Ni</i>						
<i>C_{ср}</i>	27,4 ± 2,6	25,1 ± 2,1	26,4 ± 1,8	30,2 ± 1,5	29,5 ± 2,1	27,4 ± 2,2
<i>Me</i>	27 (18 – 31)	25 (23 – 28)	26 (23 – 29)	30 (27,7 – 32,3)	29,5 (28 – 31)	27 (26 – 29)
ОСКО, %	27	17	17	13	13	13
<i>Определяемый элемент Cu</i>						
<i>C_{ср}</i>	11,3 ± 1,5	12,8 ± 2	9,64 ± 1,4	15,3 ± 1,3	14,7 ± 1,3	12,3 ± 1,9
<i>Me</i>	10 (8 – 13)	12 (11 – 14)	9,3 (8,5 – 10,2)	15,4 (13,7 – 17)	14,7 (12,7 – 16,0)	12 (11 – 13)
ОСКО, %	36	25	24	19	16	17
<i>Определяемый элемент Pb</i>						
<i>C_{ср}</i>	4,4 ± 0,8	3,6 ± 0,9	5,1 ± 1,1	4,6 ± 0,7	4,4 ± 0,8	4,0 ± 0,9
<i>Me</i>	4,5 (4,3 – 4,7)	3,6 (3,2 – 3,9)	4,9 (4,4 – 5,6)	4,5 (4,2 – 4,9)	4,5 (4,3 – 4,7)	3,9 (3,7 – 4,2)
ОСКО, %	19	24	23	16	19	22
Сквозная проба «Черный сланец»						
<i>N</i>	169	158	154	131	165	112
<i>Определяемый элемент Ti</i>						
<i>C_{ср}</i>	0,28 ± 0,1	0,22 ± 0,03	0,17 ± 0,03	0,20 ± 0,03	0,28 ± 0,03	0,27 ± 0,03
<i>Me</i>	0,27 (0,23 – 0,29)	0,22 (0,19 – 0,24)	0,17 (0,15 – 0,18)	0,19 (0,17 – 0,21)	0,29 (0,26 – 0,32)	0,27 (0,26 – 0,28)
ОСКО, %	32	27	27	25	22	20
<i>Определяемый элемент Ni</i>						
<i>C_{ср}</i>	163 ± 14	130 ± 9	155 ± 15	170 ± 8	210 ± 14	163 ± 9
<i>Me</i>	160 (150 – 170)	130 (120 – 140)	160 (140 – 170)	170 (160 – 180)	200 (190 – 220)	160 (150 – 170)
ОСКО, %	17	14	19	11	14	11
<i>Определяемый элемент Cu</i>						
<i>C_{ср}</i>	234 ± 21	180 ± 14	133 ± 14	243 ± 15	231 ± 13	213 ± 12
<i>Me</i>	240 (210 – 250)	180 (160 – 190)	120 (100 – 150)	250 (230 – 260)	250 (230 – 260)	210 (200 – 220)
ОСКО, %	18	16	21	12	11	11
<i>Определяемый элемент Pb</i>						
<i>C_{ср}</i>	23,5 ± 2,4	13,1 ± 1,2	19,3 ± 2,4	25,6 ± 1,1	24,7 ± 1,8	18,7 ± 1,5
<i>Me</i>	23 (22 – 25)	13 (12 – 14)	18 (15 – 21)	25 (23 – 26)	25 (23 – 26)	19 (17 – 21)
ОСКО, %	20	18	25	19	15	16

строения градуировочных графиков использовали ГСО состава горных пород и руд [13]. Образцы анализировали 2 – 3 раза с интервалом 3 – 4 дня. Полученные графики сохранялись как «постоянные». За последние 5 лет графики не изменялись.

Возможности ПО «Атом» позволили снизить степень влияния валового состава благодаря следующим факторам: во-первых, корректный учет фона с возможностью индивидуальных настроек; во-вторых, введение коэффициентов, учитывающих мешающее влияние для линий с наложением; в-третьих, возможность проводить анализ по нескольким линиям для каждого химического элемента. Благодаря этому улучшились градуировочные характеристики и уменьшился размах точек. В результате мы получили возможность применить метод «постоянного графика» для анализа пород разнообразного состава: анализируемые пробы должны содержать не более 30 % оксида магния, 30 % оксида алюминия и 20 % оксида кальция. В этот диапазон попадает достаточно большое количество горных пород.

Обсуждение результатов

В соответствии с Системой управления качеством аналитических работ ЦЛ (СУКАР ЦЛ) проводится внутрилабораторный контроль каждой партии проб в соответствии с регламентируемыми допусками по отраслевым стандартам [4]. Кроме этого, постоянно выполняется статистическая оценка результатов анализа четырех «сквозных проб», которые анализируют каждый день работы прибора. По мере накопления 30 – 40 результатов оператор-аналитик выполняет расчет по программе экспрессной статистической оценки за некоторый период. Для расчетов используют результаты определения четырех элементов: титана, никеля, меди и свинца. В табл. 3, 4 приведены результаты статистической оценки анализа «сквозных» проб с 2015 по 2020 г. (N — количество определений; $C_{\text{ср}}$ — среднее арифметическое с доверительным интервалом; Me — медиана с доверительным интервалом; $ОСКО, \%$ — относительное среднеквадратическое отклонение).

Большое количество определений, проведенных в течение нескольких лет, дает основания полагать, что мы достаточно точно оценили реальные возможности этих двух методик ПКЭСА.

Заключение

Таким образом, в результате комплексного подхода к усовершенствованию классического ПКЭСА получен чрезвычайно эффективный метод с двукратным увеличением производительности по сравнению с фотографической реги-

страцией: достоверное определение содержаний заменило достаточно субъективную визуальную расшифровку спектров. 15 химических элементов — барий, титан, марганец, ванадий, хром, кобальт, никель, цирконий, бериллий, медь, свинец, цинк, серебро, галлий, бор — аттестовано по IV категории.

Внедрение анализатора МАЭС раскрыло новые возможности для дугового атомно-эмиссионного анализа, что обеспечило востребованность и успешное применение аналитического комплекса для анализа горных пород и других объектов окружающей среды [14]. В настоящее время модернизированный метод ПКЭСА рекомендован к применению для геолого-съемочных работ [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Гершман Д. М., Губанов В. А. Полуколичественный спектральный анализ при региональных геохимических исследованиях: методические рекомендации. — Л.: ВСЕГЕИ Мингео СССР, 1981. — 65 с.
2. Юфа Б. Я. Метрологическое обеспечение качества аналитических работ при региональных геохимических исследованиях: методические рекомендации. — Л.: ВСЕГЕИ, 1979. — 54 с.
3. Арнаут Н. В., Глухова Н. М., Яковлева Н. А. Приближенный количественный спектральный анализ природных объектов. — Новосибирск: Наука, 1987. — 103 с.
4. ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификации методик лабораторного анализа по точности результатов. — М., 2004. — 23 с.
5. Путьмаков А. Н., Попов В. И., Лабусов В. А., Борисов А. В. Новые возможности модернизированных спектральных приборов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спецвыпуск. С. 26 – 28.
6. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петрович Д. В. и др. Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 103 – 111. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-103-111
7. ОСТ 41-08-249-12. Управление качеством аналитических работ. Подготовка проб и организация выполнения исследований химического состава минерального сырья. — М., 2012.
8. Баландина Н. П., Захарова М. Л. Оборудование и организация пробоподготовки в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ / Материалы II гео-аналитической конференции «Опробование рудных месторождений: проблемы, пути решения, Москва, 15 – 17 ноября 2016 г. С. 8 – 13.
9. Путьмаков А. Н. Об использовании новых возможностей спектрометров с анализаторами МАЭС и некоторых ограничениях на практике / Материалы XV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 16 – 18 августа 2016 г. С. 201 – 205. <http://www.vmk.ru/publications.html> (дата обращения 15.11.2021).
10. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / Под ред. Г. В. Остроумова. — М.: Недра, 1979. — 400 с.
11. Баландина Н. П., Захарова М. Л. Методика современного приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа геологических объектов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 29 – 35.
12. Баландина Н. П., Захарова М. Л. Новые возможности применения трехфазной дуги и анализатора МАЭС для спектрального анализа горных пород / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 31 – 34.

13. **Арнаутов Н. В.** Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: методические рекомендации. — Новосибирск: СО АН СССР, 1990. — 204 с.
14. **Путьмаков А. Н.** О расширении возможностей эмиссионного спектрального анализа и существующих ограничениях / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 141 – 146.
15. Требования к организации, проведению и конечным результатам геолого-съемочных работ, завершившихся созданием Геолкарты-200 (2-е издание). — СПб.: ВСЕГЕИ, 2014.

REFERENCES

1. **Gershman D. M., Gubanov V. A.** Semi-quantitative spectral analysis at the regional geochemical studies: guidelines. — Leningrad: Izd. VSEGEI Mingeo SSSR, 1981. — 65 p. [in Russian].
2. **Yufa B. Ya.** Metodical recommendations [Metrological maintenance of the quality of analytical work with regional geochemical studies: guidelines. — Leningrad: Izd. VSEGEI, 1979. — 54 p. [in Russian].
3. **Arnautov N. V., Glukhova N. M., Yakovleva N. A.** An approximation quantitative spectral analysis of natural objects. — Novosibirsk: Nauka, 1987. — 103 p. [in Russian].
4. OST 41-08-212-04. Analytical quality management. Norms of error in determining the chemical composition of mineral raw materials and classifying laboratory analysis techniques according to the accuracy of the results. — Moscow, 2004. — 23 p. [in Russian].
5. **Putmakov A. N., Popov V. I., Labusov V. A., Borisov A. V.** New possibilities of modernized spectral instruments / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special Issue. P. 26 – 28 [in Russian].
6. **Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrochenko D. V., et al.** “Atom” software for atomic spectral analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 103 – 111 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-103-111
7. OST 41-08-249-12. Quality management of analytical work. Sample preparation and organization of studies of the chemical composition of minerals. — Moscow, 2012 [in Russian].
8. **Balandina N. P., Zakharova M. L.** Equipment and organization of sample preparation in the Central Laboratory of VSEGEI / Proc. of II geo-analytical conference “Sampling of ore deposits: problems, solutions”, Moscow, November 15 – 17, 2016. P. 8 – 13 [in Russian].
9. **Putmakov A. N.** On the use of new capabilities of spectrometers with MAES analyzers and some limitations in practice / Proc. of the XV International Symposium “Application of MAES analyzers in industry”, Novosibirsk, August 16 – 18, 2016. P. 201 – 205 [in Russian]. <http://www.vmk.ru/publications.html> (accessed November 15, 2021).
10. Methodological foundations for the study of the chemical composition of rocks, ores and minerals / Ed. by G. V. Ostroumov. — Moscow: Nedra, 1979. — 400 p. [in Russian].
11. **Balandina N. P., Zakharova M. L.** Methodology of modern approximate quantitative emission spectral analysis of geological objects / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 29 – 35 [in Russian].
12. **Balandina N. P., Zakharova M. L.** New possibilities of using a three-phase arc and MAES analyzer for spectral analysis of rocks / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 31 – 34 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-31-34
13. **Arnautov N. V.** Reference Materials of the chemical composition of natural minerals: guidelines. — Novosibirsk: Izd. SO AN SSSR, 1990. — 204 p. [in Russian].
14. **Putmakov A. N.** On expanding the capabilities of emission spectral analysis and existing limitations / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 141 – 146 [in Russian].
15. Requirements for the organization, conduct and final results of the geological survey works, which resulted in the creation of Geolkarta-200 (2nd edition). — St. Petersburg: VSEGEI, 2014.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-48-57>

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ГОРНЫХ ПОРОД, ПОЧВ И ЗОЛЫ РАСТЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДУГОВОГО АРГОНОВОГО ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА И МНОГОКАНАЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ

© Алла Саввична Черевко*, Анна Александровна Морозова

Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 8/2;

*e-mail: ascherevko@ya.ru

Статья поступила 9 октября 2021 г. Поступила после доработки 10 ноября 2021 г.

Принята к публикации 24 ноября 2021 г.

Предложена методика одновременного определения 23 микро- (Ba, Be, Cu, Co, Cr, Ga, La, Mo, B, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, V, Y, Yb, Zn, Zr, Fe, Mn, P, Ti) и 6 макроэлементов (Mg, Al, Si, Na, K, Ca) в почвах, горных породах и золе растений методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием для возбуждения спектров дугового аргонного двухструйного плазматрона. Анализируемые пробы вводили в струю плазменного потока путем вдувания аэрозвеси мелкодисперсного порошка под давлением газа (аргона). Для регистрации спектров использовали многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС). В качестве образцов сравнения служили государственные стандартные образцы почв, горных пород и золы растений различного состава и генезиса. Найдены оптимальные условия возбуждения, регистрации спектров и обработки полезного сигнала, минимизирующие случайные и систематические погрешности определений. Оценка метрологических характеристик методики, проведенная с применением природных стандартных образцов, показала отсутствие значимой систематической погрешности. Относительное стандартное отклонение методики колеблется в интервале 0,07 – 0,15, а расчетное значение критерия Стьюдента для всех элементов меньше табличного.

Ключевые слова: двухструйный плазматрон; плазменная струя; многоканальный анализатор эмиссионных спектров; полезный аналитический сигнал; матричные помехи; критерий Стьюдента; погрешность анализа.

MULTIELEMENT ATOMIC EMISSION ANALYSIS OF ROCKS, SOILS, AND ASH OF PLANTS USING ARGON ARC TWO-JET PLASMATRON AND MULTICHANNEL ANALYZER OF EMISSION SPECTRA (MAES)

© Alla S. Cherevko*, Anna A. Morozova

Institute of Soil Science and Agrochemistry SB RAS, 8/2, prosp. Akademika Lavrentieva, Novosibirsk, 630090, Russia;

*e-mail: ascherevko@ya.ru

Received October 9, 2021. Revised November 10, 2021. Accepted November 24, 2021.

A method of quantitative simultaneous determination of 23 trace elements (Ba, Be, Cu, Co, Cr, Ga, La, Mo, B, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, V, Y, Yb, Zn, Zr, Fe, Mn, P, Ti) and 6 macronutrients (Mg, Al, Si, Na, K, Ca) in soils, rocks and ash of plant material using atomic emission spectrometry is described. A two-jet argon arc plasmatron is used as the source of spectra excitation. The samples to be analyzed are introduced into the plasma flow jet by injection of an air suspension of a finely dispersed powder under gas (argon) pressure. A multichannel analyzer of emission spectra (MAES) is used for spectra recording. State standard samples of soils, rocks, and plant ash of various compositions and genesis are used as reference samples. The optimal conditions for excitation, registration of spectra and processing of the useful signal were determined to minimize the random and systematic errors of element determinations. Evaluation of the metrological characteristics, carried out using natural standard samples, revealed no significant systematic error. The relative standard deviation of the method ranges from 0.07 to 0.15, and the calculated value of the Student's criterion for all the elements considered was shown to be less than the tabular value.

Keywords: two-jet plasmatron; plasma jet; multichannel analyzer of emission spectra; useful analytical signal; matrix interferences; Student's *t*-test; analysis error.

Введение

В настоящее время для анализа разнообразных объектов окружающей среды, биологических образцов и высокочистых веществ наряду с другими многоэлементными методами анализа используют метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном (ДДП) [1 – 6]. Метод АЭС с ДДП относительно прост, характеризуется низкими пределами обнаружения, слабыми матричными помехами, высокой стабильностью плазменной струи и широким диапазоном линейности градуировочных графиков. Благодаря высокой мощности источника света (10 – 12 кВт) он позволяет непосредственно анализировать твердую пробу в виде мелкодисперсного порошка.

Ранее нами подробно описаны методики атомно-эмиссионного спектрографического определения микропримесей в горных породах [1], почвах [2] и золе растений [3] с применением ДДП в качестве источника возбуждения спектров. В связи с модернизацией спектроаналитического оборудования валидирована и в 2018 г. аттестована методика атомно-эмиссионного определения 23 элементов (Ba, Be, Cu, Co, Cr, Ga, La, Mo, B, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, V, Y, Yb, Zn, Zr, Fe, Mn, P, Ti) в почвах и почвообразующих (осадочных) породах¹.

Отличительной особенностью данной методики (по сравнению с описанными в цитируемых работах) являются: 1) фотоэлектрическая регистрация спектров; 2) применение постоянных градуировочных зависимостей, построенных с использованием природных стандартных образцов состава почв и почвообразующих пород; 3) автоматическая подача анализируемого материала в плазменную струю.

Цель настоящей работы заключалась в следующем: во-первых, ориентируясь на аттестованную методику (назовем ее базовой) и не изменяя условий регистрации и возбуждения спектров, дополнить ряд одновременно определяемых 23 микроэлементов макрокомпонентами (Mg, Al, Si, Na, K, Ca), а во-вторых, расширить круг анализируемых природных объектов, включив в него горные породы и материалы растительного происхождения.

Экспериментальная часть

Оборудование. Плазмотрон состоит из катодной и анодной плазменных горелок, расположенных друг относительно друга под углом 120°. Рабочий газ — аргон. Плазменные струи, истекающие из сопел горелок, сливаются в единый плазменный поток под углом 60°. Мелкодисперсный анализируемый порошок «взмучивают» высокочастотным разрядом и автоматически вводят в виде твердой аэрозвеси под давлением газа (аргона) между струями в основной поток плазмы, генерируемой ДДП. Источник питания плазмотрона — стандартный выпрямитель с напряжением холостого хода 300 В. Более подробно конструкция плазмотрона и распылителя порошка рассмотрена в работе [1].

Для регистрации спектров использовали спектрометр PGS-2, оснащенный многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) в комплекте с программным обеспечением (ПО) «Атом» [7 – 9]. Изображение спектра, получаемое на выходе спектрометра, формируется на фоточувствительной поверхности многокристалльной сборки линеек твердотельных детекторов излучения. Полученные сигналы с помощью 16-разрядного АЦП преобразуются в цифровые значения, которые передаются в компьютер и подвергаются дальнейшей обработке ПО «Атом». Многофункциональный пакет «Атом» обеспечивает управление всеми стадиями анализа: выполнение измерений, построение градуировочной зависимости, статистическая обработка аналитического сигнала, вычисление концентрации.

Широкий динамический диапазон анализатора МАЭС (65 000) позволяет работать со спектральными линиями разной интенсивности и проводить анализ одновременно по нескольким линиям одного элемента. Из этого очевидна возможность одновременного определения микропримесей и макроэлементов анализируемой пробы при одних и тех же условиях возбуждения и регистрации спектров. Используемый аналитический комплекс по аналогии с базовой методикой назовем ДДП-PGS-МАЭС.

Методика исследований. Для исследований использовали коллекцию государственных стандартных образцов (ГСО) горных пород, почв и растений (табл. 1). Комплекс подобранных ГСО включает различные по составу и генезису экземпляры, охватывающие широкий диапазон концентраций микро- и макроэлементов. С использованием данных ГСО планировали построить постоянные градуировочные зависимости, подвергаемые лишь периодической корректировке.

¹ Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 301/1018-01.00115-2013 Методика количественного спектрального анализа для определения массовых долей 23 микроэлементов в твердых порошкообразных пробах почв и почвообразующих (осадочных) пород методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Дата выдачи 31 июля 2018 г. Аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–2009 и ОСТ 41-08-205–04.

К сожалению, в нашем распоряжении было только пять стандартных образцов (СО) биоты — СБМТ-02, СБМП-02, ЛБ-1, ЭК-1, Тр-1, что явно недостаточно для построения градуировочной за-

висимости и достоверного определения элементного состава материалов растительного происхождения разных типов. Поэтому важно было определить степень согласованности градуировочных

Таблица 1. Характеристика используемых ГСО состава пород, континентальных рыхлых отложений, почв и растительных материалов [10]

Table 1. Characteristics of SSS of the composition of rocks, continental loose sediments, soils and plant materials [10]

Номер СО	Номер по реестру	Индекс	Тип СО
Почвы			
1	2498–83	СДПС-1	Дерново-подзолистая супесчаная почва
2	2499–83	СДПС-2	Дерново-подзолистая супесчаная почва
3	2500–83	СДПС-3	Дерново-подзолистая супесчаная почва
4	2507–83	СЧТ-1	Почва чернозема типичного
5	2508–83	СЧТ-2	Почва чернозема типичного
6	2509–83	СЧТ-3	Почва чернозема типичного
7	2504–83	ССК-1	Почва серозема карбонатного
8	2505–83	ССК-2	Почва серозема карбонатного
9	2506–83	ССК-3	Почва серозема карбонатного
10	2501–83	СКР-1	Красноземная почва
11	2502–83	СКР-2	Красноземная почва
12	2503–83	СКР-3	Красноземная почва
13	901–76	СП-1	Курский чернозем
14	902–76	СП-2	Московская дерново-подзолистая почва
15	903–76	СП-3	Прикаспийская светло-каштановая почва
Осадочные породы			
16	3483–86	СГХМ-1	Карбонатно-силикатные отложения
17	3484–86	СГХМ-2	Алюмосиликатные рыхлые отложения
18	3485–86	СГХМ-3	Карбонатно-силикатные отложения
19	3486–86	СГХМ-4	Алюмосиликатные рыхлые отложения
Горные породы			
20	520–84П	СГ-1А	Гранит альбитизированный
21	521–84П	СГД-1А	Габбро эссекитовое
22	3333–85	СГ-3	Гранит щелочной
23	8671–2005	СТ-2	Трапп
24	8670–2005	СГД-2	Габбро эссекитовое
25	6104–91	ССВ-1	Святоносит
26	2272–82	СБР-1	Руда бора
27	2299–80	ГМ	Гранит
28	2300–80	ВМ	Базальт
29	2301–80	ТВ	Сланец глинистый
Растения			
30	3170–85	СБМТ-02	Злаковая травосмесь
31	3171–85	СБМП-02	Зерно пшеницы
32	8923–2007	ЛБ-1*	Лист березы
33	8921–2007	ЭК-1*	Элодея канадская
34	8922–2007	Тр-1*	Травосмесь

* Каталог стандартных образцов. Сайт ИГХ СО РАН. <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standardnye-obraztsy-sostava?Itemid=746>

зависимостей для золы СО биоты и СО горных пород и почв.

Условия регистрации и возбуждения спектров аналогичны приведенным в базовой методике (табл. 2), однако набор образцов сравнения (ОС) более широкий. Сохраняются также выбранные аналитические линии микроэлементов (табл. 3) и «настройки анализа» для их использования. Это относится к выбору спектральной линии элемента сравнения, параметров поиска и вычисления пиков аналитических линий и линии сравнения, способам построения градуировочных графиков, учета фона, сопутствующих спектральных помех, вычисления интенсивности линии (концентрации) элемента, а также статистической обработке полученных результатов и др.

В табл. 3 жирным шрифтом выделены длины волн основных аналитических линий, другие линии использовали, если содержание компонента оказывалось выше верхней границы определяемых содержаний, или для уточнения содержания компонента в сомнительных случаях. Диапазон определяемых содержаний элементов установлен, исходя из их аттестованных содержаний в используемых ГСО.

«Настройку анализа» проводили, изучая градуировочные графики, построенные ПО «Атом» для различных аналитических линий, критерием выбора которых были: отсутствие спектральных помех, высокая чувствительность определения микроэлементов, а также отсутствие насыщения сигнала для линий макроэлементов, однако линия должна обеспечить верхнюю границу определяемых содержаний, сопоставимую с содержанием элемента в исследуемых объектах.

При выборе «настроек анализа» проверяли отсутствие значимого разброса точек градуировочных кривых.

Обсуждение результатов

Матричные помехи. Известно, что плазменная струя ДДП находится в частичном локальном термодинамическом равновесии (чЛТР) [11, 12]. Нарушение ЛТР приводит к аномальному соотношению ион-атомной эмиссии (по сравнению с равновесной системой) и создает принципиальную основу для благоприятных аналитических свойств ДДП (в частности, ослабление матричных помех). Минимизировать помехи можно путем выбора условий возбуждения и регистрации спектров (расход рабочего газа, используемая аналитическая зона плазменной струи, дли-

Таблица 2. Аппаратура и условия возбуждения и регистрации спектров

Table 2. Equipment and conditions for excitation and registration of spectra

Спектрометр PGS-2	Решетка 900 штр/мм, обратная линейная дисперсия 0,74 нм/мм, спектральное разрешение 0,02 нм, рабочий спектральный диапазон 200 – 350 нм
Ширина щели спектрометра, мм	0,015
Освещение щели спектрометра	Однолинзовое, конденсор $F = 150$ мм, высота отверстия промежуточной диафрагмы 3,2 мм
Сила тока, А	80
Расход плазмообразующего газа (аргона), л/мин	3,0
Расход газа (аргона), транспортирующего пробу в плазму, л/мин	1,5
Область плазмы	Зона основного потока плазмы, расположенная на расстоянии 10 – 15 мм от «точки» слияния струй*
Состав рабочей буферной смеси	Графитовый порошок, содержащий 0,01 % Pd в виде PdCl_2
Аналитическая навеска	20 мг пробы + 40 мг буферной смеси
Регистрация спектра	Фотоэлектрическая, анализатор МАЭС
Координаты градуировочного графика	$\lg I_{\lambda}/I_{\lambda, \text{ср}} - \lg C$
Элемент сравнения, длина волны, нм	Pd I 342,124
Дисперсность (размер частиц) анализируемого материала, мм	$\leq 0,03$
Угол между плазменными струями/горелками, град.	60/120
Расстояние между плазменными горелками, см	1
Время экспонирования, с	30
Образцы сравнения (ОС)	СО почв, горных пород, золы растений

* За «точку» слияния струй принят участок области слияния струй с максимальным фоном.

на волны аналитической линии, сила тока, масса навески пробы, учет дрейфа сигнала и др.), а также корректной математической обработки спектрограмм. ПО «Атом» предлагает различные варианты исключения спектральных помех и фона от сопутствующих матричных компонентов. Грамотное использование указанных приемов способно практически полностью исключить погрешности, связанные с изменением эффективности распыления и переноса в плазму анализируемого порошкового материала, имеющего различную структуру и физические свойства. При разработке методики мы использовали методические рекомендации, предложенные в работе [13].

Существует другой тип матричных помех: они возникают в самом плазменном источнике,

Таблица 3. Элементы, аналитические линии, диапазон определяемых содержаний

Table 3. Elements, analytical lines, and ranges of determined contents

Элемент	Длина волны, нм	Диапазон определяемых содержаний, мг/кг
Ba	233,526 , 234,861	20 – 1500
Be	313,107 , 313,042	0,5 – 30
Cu	327,395 , 223,008, 282,437	10 – 300
Co	345,351	1 – 200
Cr	284,324 , 284,984, 286,511	10 – 250
Ga	294,363	5 – 50
La	324,513, 333,749	5 – 300
Mo	287,151	1,5 – 40
B	249,677	10 – 90000
Ni	305,081, 349,295	6 – 400
Pb	283,305	8 – 1500
Sc	335,372	0,5 – 50
Sn	317,504	10 – 400
Sr	346,446	8 – 5500
V	310,229 , 311,837	5 – 3000
Y	321,669 , 332,788	5 – 60
Yb	228,937	0,3 – 7
Zn	334,502 , 330,258	10 – 2000
Zr	313,868 , 327,305 , 343,053	15 – 700
Fe	282,328	2500 – 100000
Mn	258,430, 293,305	20 – 15000
P	255,492 , 214,91	60 – 200000
Ti	284,194 , 295,615	50 – 9500
Mg	277,66, 278,29	300 – 80000
Al	237,21 , 265,25	1000 – 110000
Si	243,88 , 244,34	15000 – 5000000
Na	330,24	300 – 40000
K	344,64	15000 – 30000
Ca	300,68 , 292,37	1500 – 250000

когда изменение концентрации матричных элементов в широком диапазоне влияет на процессы возбуждения и, следовательно, на выходной сигнал. Это так называемые плазмосвязанные матричные помехи. Они влияют на механизм возбуждения спектров и такие важнейшие параметры плазмы, как температура и электронная плотность. При рутинном анализе природных объектов различного химического состава такие помехи невозможно контролировать. Для их ослабления немаловажную роль играют «буферирование» пробы (например ее разбавление спектрально чистым графитовым порошком) и «внутренняя стандартизация» (использование элемента сравнения и переход к измерению относительной интенсивности двух спектральных линий). Для минимизации плазмосвязанных матричных помех важен близкий матричный состав образцов сравнения и анализируемых проб.

Благоприятные аналитические возможности ДДП в совокупности с оперативным управлением всем аналитическим процессом с помощью МАЭС позволили подобрать условия регистрации спектров и обработки полезного сигнала, при которых стало возможным использование природных СО в качестве образцов сравнения.

На рис. 1 показаны примеры согласованности градуировочных зависимостей для определения В, Со, Cr, Mn, V, Ti, Ca, Na, построенных с использованием различных по основному составу и генезису ГСО. Индекс ГСО растений на градуировочных зависимостях выделен в рамку. Каждая точка на графиках соответствует усредненному значению относительной интенсивности для трех определений (спектрограмм). Некоторый имеющийся разброс точек не превышает значения абсолютной погрешности аттестации используемых ГСО. Значения интенсивности для всех определяемых элементов (в том числе и не приведенных), полученные при анализе образцов почв и горных пород, хорошо укладываются на единый график. Для 26 определяемых компонентов (из 29 рассматриваемых) также имеет место хорошая согласованность градуировочных зависимостей, построенных с использованием СО почв, пород и биоты (СБМТ-02, СБМП-02, ЛБ-1, ЭК-1, Тр-1). Исключением являются Ba, Sr и Al, градуировочные зависимости для которых, построенные с использованием разных ОС, приведены на рис. 2: *а* — ОС почв и пород; *б* — ОС растений. Аномальный характер зависимостей для этих элементов требует уточнения: пяти экземпляров биоты для этого недостаточно. Важно также наличие других видов СО материала растительного происхождения. Однако для анализа золы растений приведенных видов достаточно использовать соответствующую градуировочную зависимость (см. рис. 2, *б*).

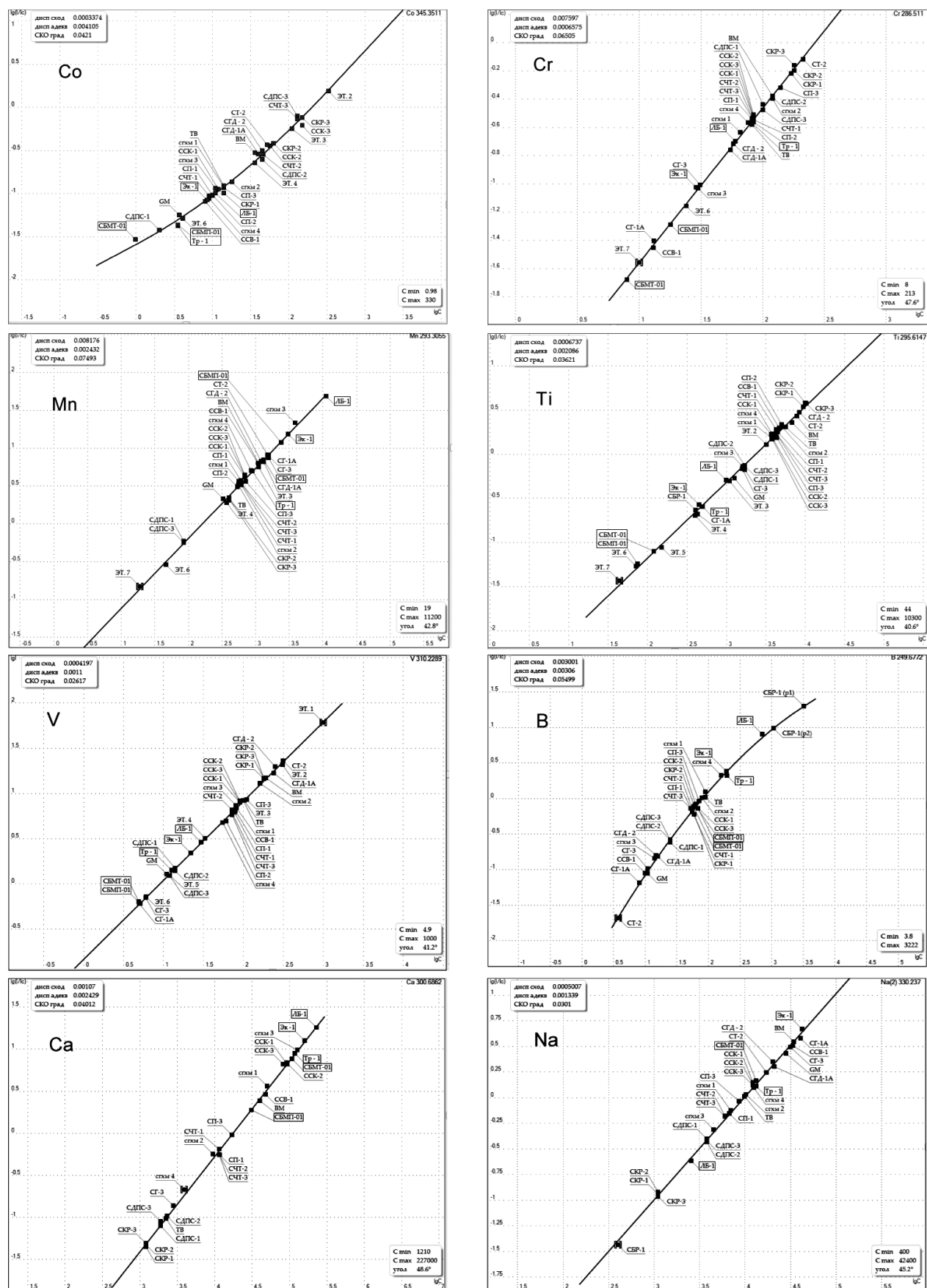


Рис. 1. Градуировочные зависимости для определения Co, Cr, Mn, Ti, V, B, Ca, Na, построенные с использованием стандартных образцов почв, горных пород, растений

Fig. 1. Calibration curves for the determination of Co, Cr, Mn, Ti, V, B, Ca, and Na plotted using reference materials of soils, rocks, plants

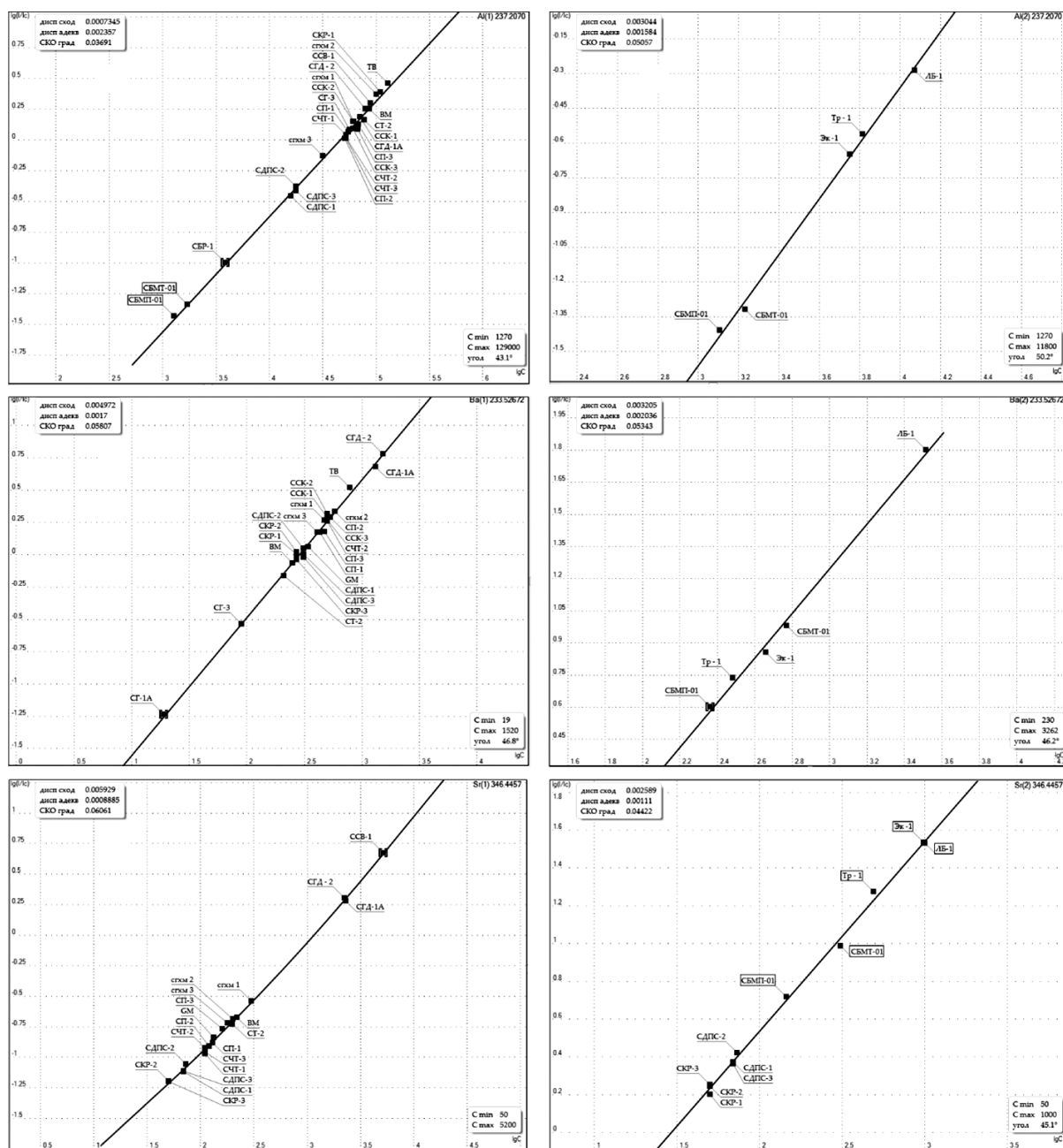


Рис. 2. Градуировочные зависимости для определения Al, Ba и Sr, построенные с использованием стандартных образцов почв, горных пород (а) и золы растений (б)

Fig. 2. Calibration curves for the determination of Al, Ba, and Sr, plotted using reference materials of soils, rocks (a) and plant ash (b)

Метрологические характеристики. Метрологические характеристики методики устанавливали, анализируя ГСО горных пород, почв и золы растений, которые не использовали для построения градуировочных зависимостей. Значимость погрешности анализа оценивали с помощью критерия Стьюдента (t -критерия). Результаты анализа и оценка значимости погрешности определений показаны в табл. 4.

Таблица 4 демонстрирует хорошую воспроизводимость определений и отсутствие значимой

систематической погрешности: S_r колеблется в интервале 0,07 – 0,15, а расчетное значение t -критерия для всех элементов меньше табличного. Базовая методика аттестована как «количественная» третьей категории. Для нее показатель внутрилабораторной прецизионности (учитывающий временную погрешность определений) находится в интервале 11 – 20 %. Таким образом, в предлагаемой методике имеющийся «запас» для величины S_r позволяет проводить массовый анализ на количественном уровне.

Таблица 4. Результаты определения микро- и макроэлементов в стандартных образцах методом АЭС с ДДП, мг/кг ($n = 10$, $P = 0,95$, $t_{\text{табл}} = 2,26$)**Table 4.** Results of the determination of micro- and macroelements in standard samples by TJP AES, mg/kg ($n = 10$, $P = 0.95$, $t_{\text{table}} = 2.26$)

Элемент	СДПС-1	СЧТ-3	ССК-2	СГХМ-1	СГ-1А	ТВ	ВМ	СБМП-01	СБМТ-01	ЛБ-1	S_r , %	$t_{\text{расч}}$
Ba	310 360	500 577	500 441	470 415	19 16,5	780 811	250 238	225 242	586 615	3194 3172	8,0	2,24
Be	1,1 0,8	24 33	8,0 6,2	2,0 2,5	10 12	4,1 4,8	1,3 1,5	0,46 0,54	0,55 0,62	(0,69) 0,74	10	1,91
Cu	9,0 5,7	270 255	120 129	48 42	31 32,3	49 43	43 41,7	277 267	28 31	101 111	8,0	1,18
Co	2,0 2,4	130 141	57 51	14 11	1,4 1,7	14 14,5	36 33,2	3,47 4,40	0,73 0,55	11 12	10	2,21
Cr	100 112	83 78	84 77	66 58	12 13	82 75	121 128	18 15,7	9,8 11	60 59	9,4	0,97
Ga	5,0 6,3	11 8,8	13 15	12 9,3	40 43,3	25 27,7	16 14,8	н/д	н/д	6,7 6,0	9,8	1,25
La	10 11,3	36 30	29 33	32 29	32 37,7	61 55	9,0 10,3	н/д	22 17,5	11,4 12,7	11	1,59
Mo	1,5 2,0	11 9	6,0 9,3	(15) 11	1,0 0,85	(2) 3	н/д	16 17	35 33,5	(2,27) 3,3	7,6	2,17
B	30 25	56 61	63 57	(90) 100	10 8,8	90 102	н/д	69 77	58,6 54,8	(694) 715	7	0,87
Ni	10 11	300 312	130 135	33 38	11 7,8	40 43	57 52	41 37	8,5 10	81 77	8,6	1,93
Pb	8,0 7,4	260 301	100 93	16 20	230 241	8,0 10	13 10,4	11 10	16 14,8	51 47	9,8	1,09
Sc	2,6 3,3	11 9,3	14 15	9,0 8,1	5 6,2	16 18	34 36,5	н/д	н/д	4,2 4,5	11	1,83
Sn	1,9 2,2	60 55	20 26	3,7 4,3	11 13	6,0 7,5	2,0 2,5	1,85 2,20	1,8 1,7	(2,64) 3,33	12	2,26
Sr	69 74	110 137	310 347	300 344	20 16,8	160 163	220 231	127 115	305 332	1000 935	11	0,85
V	14 16,3	72 79	90 98	90 107	5 5,7	107 101	190 211	6,36 5,21	4,9 4,4	29 35	7,7	1,12
Y	13 10	31 27	26 34	23 17	62 56	39 42	27 31	н/д	н/д	9,58 9,33	10	2,23
Yb	1,5 1,1	4,1 5,0	3,3 3,8	2,5 3,0	12 15	3,3 4,0	3,0 2,4	н/д	н/д	1,03 1,11	10	2,05
Zn	10 12,3	460 501	170 164	50 41	270 301	94 101	120 114	1792 1880	415 433	1306 1278	10	1,22
Zr	350 290	470 495	190 184	140 153	690 655	180 173	100 95	17 22	18 23	76 87	8,8	2,27
Mn	85 91	612 587	689 715	565 601	1549 1633	403 372	1084 1143	2370 2305	1318 1287	12917 13901	10	0,77
Ti	1739 1785	4436 4256	3837 4017	3777 3500	432 377	5575 5471	6834 7011	75 68	122 150	819 759	4,4	1,18
Fe*	0,69 0,73	2,43 2,49	3,20 3,15	3,22 3,14	1,09 1,00	4,82 4,77	6,77 7,00	0,51 0,52	0,24 0,23	1,01 0,91	4,0	0,93
P*	0,16 0,17	0,079 0,086	0,074 0,079	0,070 0,066	0,057 0,071	0,042 0,035	0,046 0,043	20,8 21,1	4,20 4,15	2,14 2,05	6,7	2,22
Mg*	0,078 0,082	0,57 0,59	1,80 1,75	3,51 3,44	0,030 0,022	1,16 1,11	4,50 4,58	8,09 7,44	4,03 3,88	6,11 6,57	12	1,49
Al*	0,18 0,17	5,19 5,12	6,07 6,17	6,14 6,02	7,32 7,21	10,92 10,77	8,59 8,41	0,13 0,11	0,18 0,20	1,15 1,00	15	2,15
Si*	42,6 43	33,4 33,8	24,6 24,3	21,3 21,5	34,29 34,20	28,15 28,00	23,10 23,31	1,21 1,13	1,95 1,81	(6,40) 7,55	14	2,25
Na*	0,38 0,40	0,6 0,57	1,22 1,14	0,65 0,69	4,05 3,89	0,98 0,93	3,45 3,33	0,38 0,42	1,32 1,27	0,25 0,21	11	2,22
K*	1,02 0,98	2,00 1,95	1,74 1,80	2,46 2,55	3,44 3,23	3,21 3,28	≤2,0	24,28 23,79	29,2 28,5	9,86 9,22	15	1,88
Ca*	0,19 0,17	1,14 1,18	8,20 8,01	5,04 4,90	0,10 0,085	0,23 0,17	4,62 4,55	3,06 2,88	10,7 10,2	22,2 23,5	11	2,21

Примечание. Для каждого элемента верхнее значение — аттестованное содержание, нижнее значение — содержание, полученное данным методом. Приведены усредненные значения S_r для всех анализируемых СО. Содержания элементов, отмеченных * (Fe, P, Mg, Al, Si, Na, K, Ca), приведены в %.

Следует отметить, что метод АЭС с ДДП уже более 20 лет (а в модернизированном виде — более 7 лет) успешно используется для проведения разнообразных эколого-агрохимических исследований [14, 15].

Заключение

Таким образом, предложена экспрессная универсальная методика анализа почв, почвообразующих пород, горных пород и золы растений методом АЭС с ДДП и МАЭС. Методика позволяет с высокой точностью (подтвержденной анализом государственных стандартных образцов) одновременно определять в означенных объектах валовое содержание 23 микропримесей и все макроэлементы (Mg, Al, Si, Na, K, Ca) без химической пробоподготовки.

Постоянные градуировочные зависимости для определения всех элементов были построены с использованием единых образцов сравнения — природных стандартных образцов разнообразного состава и генезиса. Коррекцию градуировочной зависимости проводят для каждой партии анализируемых проб с использованием 2–3 СО. Построение новой градуировочной зависимости необходимо при любых изменениях условий регистрации спектров или при проведении профилактической обработки плазменной установки (чистка горелок плазматрона, замена резиновых прокладок, ремонт распылителя порошков и др.), а также после ремонта помещения, перемещения прибора и отрицательных данных контроля стабильности градуировочной характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

- Yudelevich I. G., Cherevko A. S., Engelsh V. S., et al. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples / *Spectrochim. Acta, Part B*. 1984. Vol. 39. N 6. P. 777 – 785. DOI: 10.1016/0584-8547(84)80086-5
- Черевко А. С., Полякова Г. Е. Многоэлементный атомно-эмиссионный анализ почв с дуговым аргоновым двухструйным плазматроном / *Агрохимия*. 2000. № 6. С. 73 – 77.
- Черевко А. С., Полякова Г. Е. Одновременное атомно-эмиссионное спектрографическое определение с дуговым аргоновым двухструйным плазматроном макро- и микроэлементов в золе растительных материалов / *Агрохимия*. 2000. № 10. С. 75 – 82.
- Заксас Н. П., Шелпакова И. Р., Герасимов В. А. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазматроне / *Журн. аналит. химии*. 2004. Т. 59. № 3. С. 254 – 260.
- Zaksas N. P., Veryaskin A. F. Solid sampling in analysis of soils by two-jet plasma atomic emission spectrometry / *Anal. Sci.* 2017. Vol. 33. N 5. P. 605 – 609. DOI: 10.2116/analsci.33.605
- Shelpakova I. R., Zaksas N. P., Komissarova I. N., Kovalevskij S. V. Spectral methods for analysis of high purity gallium with excitation of spectra in the two-jet arc plasmatron / *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. Vol. 17. N 3. P. 270 – 273. DOI: 10.1039/B109229B
- Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
- Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петренко Д. В., Смирнов А. И. «Атом» — программное обеспечение анализатора МАЭС / *Аналитика и контроль*. 2005. Т. 9. № 2. С. 116 – 125.
- Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петрович Д. В. и др. Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 103 – 111. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-103-111
- Лончих В. П., Петров Л. Л. Стандартные образцы состава природных сред. — Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1988. — 273 с.
- Черевко А. С., Морозова А. А. К вопросу о нарушении локального термодинамического равновесия в плазменной струе дугового аргонового двухструйного плазматрона / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 145 – 150. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-145-150
- Zaksas N. P., Gerasimov V. A. Consideration on excitation mechanisms in a high-power two-jet plasma / *Spectrochim. Acta, Part B*. 2013. Vol. 88. P. 174 – 179. DOI: 10.1016/j.sab.2013.06.013
- Путьшев А. А. Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 15 – 32. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-15-32
- Sromlya T. I., Zagurskaya Yu. V., Bayandina I. I. The elemental composition of Hypericum perforatum plants sampled in environmentally different habitats by the example of West Siberia / *Botanica Pacifica*. 2020. Vol. 9. N 2. P. 127 – 132. DOI: 10.17581/bp.2020.09217
- Syso A. I., Boyarskikh I. G., Junwei H., Sromlya T. I. Influence of Soil Conditions on the Manifestation of Chlorosis and Parthenocarpy in *Lonicera caerulea* L. / *Contemp. Probl. Ecol.* 2021. Vol. 14. N 5. P. 525 – 537. DOI: 10.1134/S1995425521050164

REFERENCES

- Yudelevich I. G., Cherevko A. S., Engelsh V. S., et al. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples / *Spectrochim. Acta, Part B*. 1984. Vol. 39. N 6. P. 777 – 785. DOI: 10.1016/0584-8547(84)80086-5
- Cherevko A. S., Polyakova G. E. Multielement atomic emission analysis of soils with an argon arc two-jet plasmatron / *Agrokimiya*. 2000. N 6. P. 73 – 77 [in Russian].
- Cherevko A. S., Polyakova G. E. Simultaneous atomic emission spectrographic determination with an argon arc two-jet plasmatron of macro- and microelements in the ash of plant materials / *Agrokimiya*. 2000. N 10. P. 75 – 82 [in Russian].
- Zaksas N. P., Shelpakova I. R., Gerasimov V. A. Determination of trace elements in different powdered samples by atomic emission spectrometry with spectral excitation in two-jet arc plasmatron / *J. Anal. Chem.* 2004. Vol. 59. N 3. P. 222 – 227. DOI: 10.1023/B: JANC.0000018963.03529.e0
- Zaksas N. P., Veryaskin A. F. Solid sampling in analysis of soils by two-jet plasma atomic emission spectrometry / *Anal. Sci.* 2017. Vol. 33. N 5. P. 605 – 609. DOI: 10.2116/analsci.33.605
- Shelpakova I. R., Zaksas N. P., Komissarova I. N., Kovalevskij S. V. Spectral methods for analysis of high purity gallium with excitation of spectra in the two-jet arc plasmatron / *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. Vol. 17. N 3. P. 270 – 273. DOI: 10.1039/B109229B
- Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R. Multichannel Analyzers of Atomic Emission Spectra: Current State and Analytical Potentials / *J. Anal. Chem.* 2012. Vol. 67. N 7. P. 632 – 641. DOI: 10.1134/S1061934812070040

8. **Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrenko D. V., Smirnov A. V.** Atom — program software for MAES analyzer / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 116 – 125 [in Russian].
9. **Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrochenko D. V., et al.** “Atom” Software for atomic spectral analysis / Zavos. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 103 – 111 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-103-111
10. **Lontsikh S. V., Petrov L. L.** Reference materials of natural environments. — Novosibirsk: Nauka, 1988. — 273 p. [in Russian].
11. **Cherevko A. S., Morozova A. A.** On the violation of local thermodynamic equilibrium in the plasma jet of an argon arc two-jet plasmatron / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 145 – 150 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-145-150
12. **Zaksas N. P., Gerasimjv V. A.** Consideration on excitation mechanisms in a high-power two-jet plasma / Spectrochim. Acta. Part B. 2013. Vol. 88. P. 174 – 179. DOI: 10.1016/j.sab.2013.06.013
13. **Pupyshev A. A.** Spectral interferences and their correction in atomic emission spectral analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 15 – 32. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-15-32
14. **Siromlya T. I., Zagurskaya Yu. V., Bayandina I. I.** The elemental composition of *Hypericum perforatum* plants sampled in environmentally different habitats by the example of West Siberia / Botanica Pacifica. 2020. Vol. 9. N 2. P. 127 – 132. DOI: 10.17581/bp.2020.09217
15. **Syso A. I., Boyarskikh I. G., Junwei H., Syromlya T. I.** Influence of Soil Conditions on the Manifestation of Chlorosis and Parthenocarpy in *Lonicera caerulea* L. / Contemp. Probl. Ecol. 2021. Vol. 14. N 5. P. 525 – 537. DOI: 10.1134/S1995425521050164

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-58-62>

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ТОПЛИВНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ ЛИТИЯ И БЕРИЛЛИЯ МЕТОДОМ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

© **Маргарита Адамовна Домбровская***, **Дмитрий Георгиевич Лисиенко**,
Лиана Ильнуровна Бекмансурова

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19; *e-mail: margodomb@yandex.ru, lis-dg@yandex.ru

*Статья поступила 9 октября 2021 г. Поступила после доработки 13 ноября 2021 г.
Принята к публикации 24 ноября 2021 г.*

Предложена и опробована атомно-эмиссионная методика анализа топливной соли, содержащей уран, и теплоносителя на основе фторидов лития и бериллия. При разработке методики учтены условия используемых на предприятиях «Росатома» методик анализа оксида бериллия и карбоната лития. Отмечена сложность структуры дугового спектра матрицы. Методом рентгенофазового анализа остатков проб в электродах установлено, что источником молекулярных полос в спектрах является фторбериллат лития. Подобраны аналитические линии Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Si и Zn, свободные от наложения молекулярных полос и линий урана. Методом планирования экстремальных экспериментов найдены оптимальные условия дугового возбуждения спектров проб — вид и сила тока разряда (переменный ток 12 А), время экспозиции (20 с), форма электрода («рюмка») и масса навески материала (30 мг). Приведены и реализованы рекомендации по приготовлению образцов сравнения для построения градуировочных зависимостей с использованием в качестве матричного материала чистого фторбериллата лития при введении контролируемых элементов в виде стандартных образцов состава графита (графитового коллектора микропримесей) утвержденных типов. Градуировочные графики в логарифмических координатах линейны с угловыми коэффициентами, близкими к 1. При анализе реальных проб оценены метрологические характеристики методики: повторяемость, промежуточная прецизионность результатов и пределы обнаружения элементов.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ с дуговым возбуждением спектра; расплав фторидов лития и бериллия; уран; фторбериллат лития (флайб); метрологические характеристики методики.

DEVELOPMENT OF A METHODOLOGY FOR THE ANALYSIS OF A FUEL COMPOSITION BASED ON LITHIUM AND BERYLLIUM FLUORIDES BY ATOMIC EMISSION ARC SPECTROMETRY

© **Margarita A. Dombrovskaya***, **Dmitry G. Lisienko**, **Liana I. Bekmansurova**

Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, 19, ul. Mira, Yekaterinburg, 620002, Russia; *e-mail: margodomb@yandex.ru, lis-dg@yandex.ru

Received October 9, 2021. Revised November 13, 2021. Accepted November 24, 2021.

An atomic emission technique for the analysis of a fuel salt containing uranium and a coolant based on lithium and beryllium fluorides has been developed and tested. When developing the technique, the conditions accepted at Rosatom enterprises for the analysis of beryllium oxide and lithium carbonate were taken into account. The complexity of the structure of the arc spectrum of the matrix is noted. X-ray phase analysis of the sample residues in the electrodes revealed that the source of molecular bands in the spectra is lithium fluoroberillate. The analytical lines of Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Si and Zn, free from overlap with the lines of the molecular spectrum and uranium were selected. A method of extreme experiment design is used to select optimal conditions for the arc excitation of the sample: the type and strength of the discharge current (alternating current 12 A), exposure time (20 sec), the shape of the electrode ("glass") and the mass of the material (30 mg). Recommendations are given and implemented for the preparing samples for calibration using pure lithium fluoroberillate as a matrix material when introducing controlled elements in the form of certified reference materials of graphite (graphite collector of trace impurities). Calibration graphs in logarithmic coordinates are linear with angular coefficients close to unity.

The metrological characteristics of the technique are evaluated in analysis of real samples: the repeatability, intermediate precision of the results and the limits of the element detection.

Keywords: atomic emission arc spectrometry; lithium and beryllium fluoride melt; uranium; lithium fluoroberillate (flibe); metrological characteristics of the technique.

Введение

В настоящее время актуальной является разработка технологии повторного использования отходов ядерной энергетики. Внедрение замкнутого топливного цикла для жидкосольевых реакторов даст возможность значительно сократить объемы отработанного ядерного топлива [1 – 3]. На данный момент перспективным вариантом реализации этого направления является растворение урана, плутония и продуктов их деления в расплаве фторидов лития и бериллия (FLiBe). FLiBe имеет двойное назначение: чистый расплав является теплоносителем, растворенные в расплаве тетрафториды урана/плутония являются топливом реактора [4]. Обеспечение необходимых технологических и эксплуатационных характеристик смеси требует контроля содержания примесных элементов в обеих модификациях FLiBe (флайба).

Материалы и методы исследования

Состав расплава по основным компонентам представляет эвтектическую смесь $\text{LiF} - \text{BeF}_2$ с молярной долей солей 73 и 27 % соответственно. Контролируемыми примесями являются Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Si и Zn, их максимально допустимые концентрации составляют от 5 (для B) до 150 ppm (для Al). Анализ материала наиболее часто выполняют методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, лабораторную пробу предварительно растворяют [5]. При этом возможны потери аналитов в виде труднорастворимых (Pb, Ca) или летучих соединений (B, Si), а также внесение трудно контролируемых загрязнений из растворителей и посуды. Кроме того, растворение флайба, особенно с ураном, характеризуется большой длительностью. Поэтому представляло интерес рассмотреть возможность непосредственного анализа материалов без каких-либо дополнительных химических операций и выбрать условия его проведения.

Такой анализ можно выполнить методом атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым возбуждением спектра (ДАЭС), позволяющим определять большое число примесных элементов без предварительной длительной подготовки материала [6, с. 164 – 165]. Данная работа посвящена разработке методики анализа топливной соли, содержащей фторид урана (UF_4 с массовой долей около 5 %), и теплоносителя на основе расплава $\text{LiF} - \text{BeF}_2$ методом ДАЭС.

На предприятиях «Росатома» используют аттестованные спектральные методики анализа бериллия после перевода в оксид и различных соединений лития после перевода в карбонат, которые и были использованы для разработки и опробования метода анализа FLiBe. Обе базовые методики основаны на фракционном поступлении аналитов в дугу при испарении пробы из кратера графитового электрода. Для возбуждения и регистрации спектров, а также обработки результатов измерений использовали комплекс спектрального оборудования, включающий спектрометр средней дисперсии PGS-2 (Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH, Германия) с многоканальным твердотельным детектором МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск) [7] и среднечастотным дуговым генератором «Везувий» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск).

При регистрации спектров флайба и флайба с тетрафторидом урана отмечено наличие интенсивных молекулярных полос в области от 282 до 330 нм и большого числа слабых линий урана. Для выяснения природы молекулярных полос провели рентгенофазовый анализ остатка пробы в графитовом электроде с использованием дифрактомера URD 6 (Bruker AXS GmbH, Германия) ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Установлено, что в электроде на воздухе флайб разлагается с образованием оксида бериллия и фторида лития. Из сравнения спектров исходного и образующихся соединений (рис. 1) следует, что источником наблюдаемых полос является фторбериллат лития.

При разработке методики необходимо выбрать линии аналитов, не попадающие в область молекулярных полос и свободные от наложений линий других аналитов и урана. Аналитические линии должны обладать высокой концентрационной чувствительностью, их интенсивность должна быть достаточной для надежной регистрации детектором. На основании этих требований для анализа рекомендованы аналитические линии элементов, приведенные в табл. 1. Специальные эксперименты показали, что влияние урана в исследованном диапазоне содержаний (до 5 %) на сигналы аналитов незначимо.

Для изучения влияния формы электрода на условия испарения пробы сравнивали три вида электродов (рис. 2): «рюмка», широкий кратер и узкий кратер.

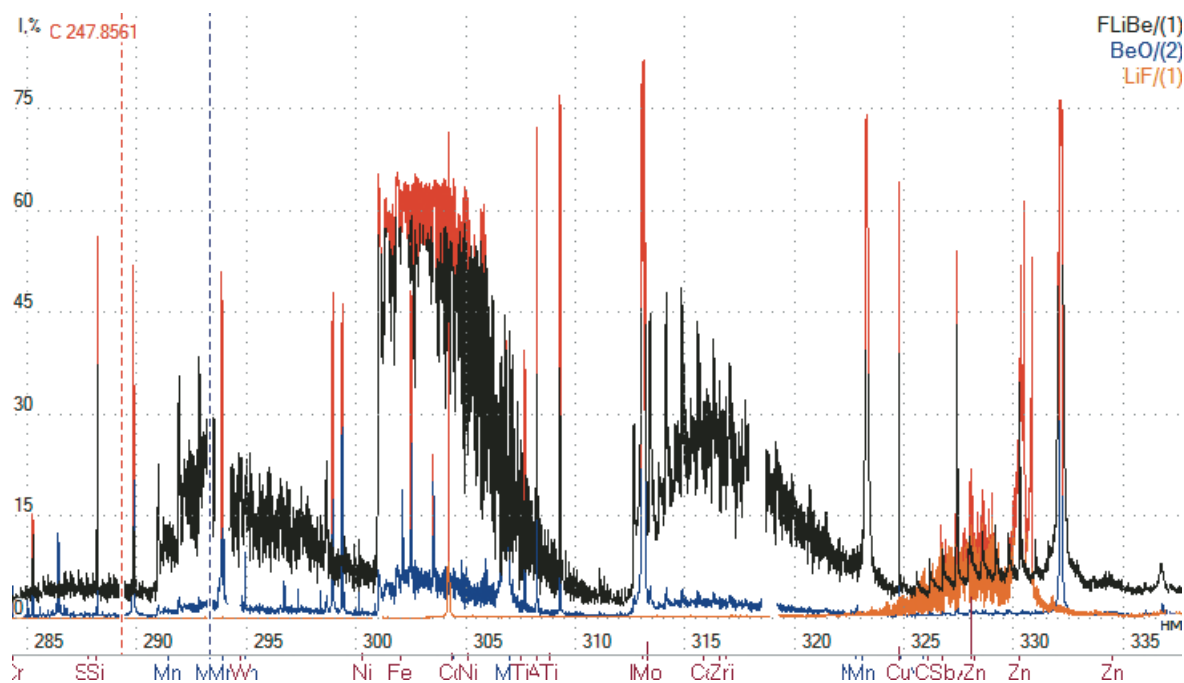


Рис. 1. Эмиссионные спектры FLiBe, BeO и LiF

Fig. 1. Emission spectra of FLiBe, BeO, and LiF

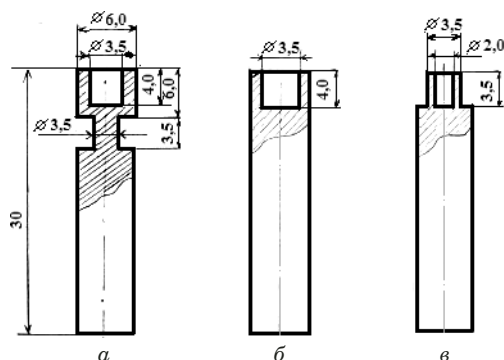


Рис. 2. Форма и размеры электродов: а — «рюмка»; б — широкий кратер; в — узкий кратер

Fig. 2. The shape and dimensions of the electrodes: а — “shot glass”; б — wide crater; в — narrow crater

Динамику испарения пробы и изменение температуры электрода оценивали по кривым выгорания (рис. 3) при регистрации в режиме

Таблица 1. Аналитические линии элементов

Table 1. Analytical lines of the elements

Аналит	λ , нм	Аналит	λ , нм
Al I	236,7	Cu I	327,4
B I	249,8	Ti II	334,9
Fe II	259,9	Cr II	283,6
Si I	251,4	Cd I	228,8
Mn II	257,6	Ca II	315,9
Mg II	280,3	Zn I	330,3

временной развертки спектра, который обеспечивает ПО «Атом» [8]. Для электродов с широким кратером время испарения пробы оказывается больше, а суммарная интенсивность линий меньше из-за более медленного разогрева рабочей части электрода. Для «рюмки» отвод тепла в тело электрода затруднен из-за тонкой «шейки», что обеспечивает постепенный прогрев рабочей части электрода до высокой температуры, способствующей полному испарению аналитов. Электроды с узким кратером разогреваются очень быстро, и пробу выбивает разрядом.

Из кривых выгорания для Al, Fe и Si видно, что электрод в форме «рюмки» нагревается до максимальной температуры за 10 – 15 с. Для остальных определяемых элементов (Ca, Cd, Cr, Cu, Mg, Mn, Ti и Zn) характер поступления в плазму разряда аналогичен, что позволяет для всех аналитов уменьшить время экспозиции до 20 с. Исключение составляет бор, который выгорает очень быстро с максимумом сигнала около 7 с, поэтому для него при регистрации спектров МАЭС время накопления можно уменьшить до 12 с [8].

Оптимальные условия анализа находили методом на основе полного факторного эксперимента ²³. В качестве факторов выбраны род тока (переменный или постоянный), сила тока (12 и 18 А) и масса навески пробы в кратере «рюмки» (10 и 30 мг). Параметры оптимизации — интенсивность линий аналитов, которая должна быть максимальной, и интенсивность молекулярных полос, которую следует минимизировать. Интен-

сивность молекулярных полос контролировали в зоне максимальной интенсивности (300,9 нм), в которой отсутствовали линии определяемых элементов. Для каждого опыта выполнили по три параллельных измерения в случайном порядке. По значениям коэффициентов регрессии выбраны следующие условия возбуждения: переменный ток силой 12 А для навески пробы массой 30 мг в кратере электрода «рюмка».

Необходимо обсудить вопрос о градуировке спектрального комплекса, так как специфическая и сложная структура спектрального фона для анализируемых проб не позволяет использовать в качестве матрицы образцов сравнения искусственную смесь фторидов бериллия и лития. Как показали исследования, выходом из этой ситуации может быть приготовление образцов сравнения методом добавок на основе реальных образцов флайба. Для этого в качестве добавок использовали стандартные образцы (СО) на основе порошкового графита при смешении матрицы с СО в соотношении 9:1. При анализе в пробы флайба вводили соответствующее количество графита ОСЧ 8-4. Большой выбор стандартных образцов состава графита или графитового коллектора микропримесей утвержденных типов (ГСО 4519/4523–89, 8487–2003, 10777–2016), выпущенных нашей лабораторией, позволяет полностью охватить перечень контролируемых элементов [9, 10]. Остающаяся высокой концентрация фторбериллата лития не требует дополнительного введения в состав анализируемых материалов химически активных (ХАБ) или спектроскопических буферов (СБ). Функции СБ успешно выполняет литий, а сам флайб является активным фторирующим агентом. В выбранных условиях для всех аналитов получены линейные градуировочные графики в логарифмических координатах с угловыми коэффициентами, близкими к 1.

По критерию Кайзера рассчитаны относительные пределы обнаружения ($C_{\text{ПО}}$, %) как концентрации, отвечающие верхней границе сигнала холостого опыта, равной 3σ [11, с. 309 – 310] (табл. 2). Оценены метрологические характери-

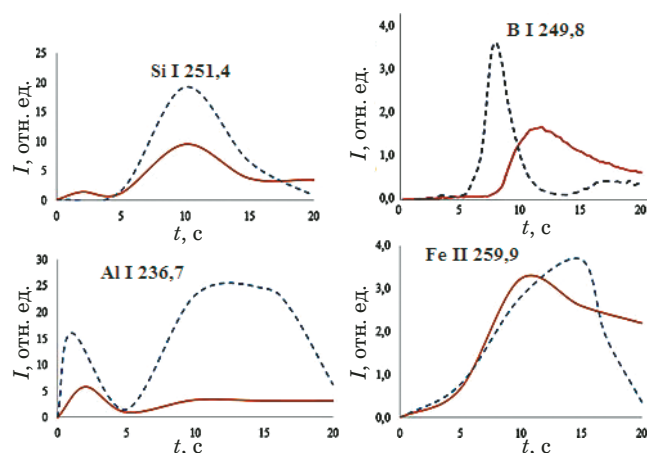


Рис. 3. Кривые выгорания элементов из электродов «рюмка» (пунктир) и широкий кратер (сплошная линия)

Fig. 3. Change in the intensity of the analytical lines of elements from the electrodes “shot glass” (dotted line) and wide crater (solid line)

стики методики при анализе реальных проб FLiBe и FLiBe + UF₄ в рекомендованных условиях (см. табл. 2). Для установления повторяемости выполнено 5 параллельных определений для каждой из 15 проб FLiBe и 15 проб FLiBe + UF₄. Число параллельных определений, регламентированное в методике, равно 3. Промежуточную прецизионность оценивали, изменяя время выполнения анализа: разное время суток и разные дни. Алгоритм обработки результатов измерений соответствовал рекомендациям [12, с. 11 – 14]. При реализованном объеме эксперимента систематическая лабораторная составляющая погрешности не выявлена.

Заключение

Таким образом, разработана методика определения примесного состава топливной соли, содержащей уран, и теплоносителя на основе фторидов лития и бериллия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектра твердых проб в дуге постоянного тока.

Из сравнения значений относительных показателей прецизионности разработанной и стан-

Таблица 2. Метрологические характеристики разработанной методики

Table 2. Metrological characteristics of the developed technique

Материал	Показатель прецизионности	Относительное стандартное отклонение для определения элементов, %						
		Al, Ca	B	Cu	Cr, Fe, Mn, Ti	Mg	Si	Cd, Zn
FLiBe	$\sigma_r = \sigma_{R\text{Л}}$	18	12	16	13	16	11	23
FLiBe + UF ₄	$\sigma_r = \sigma_{R\text{Л}}$	19	13	9	16	16	14	18
$C_{\text{ПО}}$, %		$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Li ₂ CO ₃	σ_r	24	—	30	24	30	30	—
BeO	σ_r				15			

дартизованных методик (см. табл. 2), а также результатов, приведенных в работе [6, с. 165], следует их хорошее согласование, что позволяет рекомендовать предложенную методику анализа в качестве рабочей для определения примесей Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Si и Zn в FLiBe, в том числе содержащем уран.

ЛИТЕРАТУРА

- Новиков В. М., Игнат'ев В. В., Федулов В. И., Чередников В. Н. Жидкосольевые ЯЭУ: перспективы и проблемы. — М.: Энергоатомиздат, 1990. — 191 с.
- Пonomarev Л. И., Серегин М. Б., Паршин А. П. и др. Выбор топливной соли для жидкосольевого реактора / Атомная энергия. 2013. Т. 115. № 1. С. 6 – 11.
- Игнат'ев В. В., Фейнберг О. С., Загнит'ко А. В. и др. Жидкосольевые реакторы: новые возможности, проблемы и решения / Атомная энергия. 2012. Т. 112. № 3. С. 135 – 143.
- Serrano-López R., Fradera J., Cuesta-López S. Molten salts database for energy applications / Chem. Eng. Process. 2013. Vol. 73. P. 87 – 102. DOI: 10.1016/j.cep.2013.07.008
- Carotti F., Goh B., Shafer M., Scarlat R. O. Datasets for elemental composition of $2\text{LiF} - \text{BeF}_2$ (FLiBe) salt purified by hydro-fluorination, analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) using two digestion methods / Data in Brief. 2018. Vol. 21. P. 1612 – 1617. DOI: 10.1016/j.dib.2018.09.053
- Хамдеев М. И., Ерин Е. А., Колобова А. А. и др. Определение химической чистоты образца топливной соли на основе фторидов лития и бериллия / Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР» (отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2020 г.) [in Russian]. http://www.niiar.ru/sites/default/files/ngo-2020_1.pdf (дата обращения 08.11.2021).
- Лабусов В. А., Попов В. И., Пут'маков А. Н. и др. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 115.
- Пут'маков А. Н., Попов В. И., Лабусов В. А., Борисов А. В. Новые возможности модернизированных спектральных приборов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спецвыпуск. С. 26 – 28.
- Лисиенко Д. Г., Домбровская М. А. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей: синтез, аттестация, применение / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 3. С. 285 – 294.
- Лисиенко Д. Г., Домбровская М. А., Кубрина Е. Д. Синтез и испытания стандартного образца состава графитового коллектора микропримесей / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 45 – 51.
- Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. И. Зильберштейна. — СПб.: Химия, 1994. — 336 с.
- РМГ 61–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2012. — 62 с.

REFERENCES

- Novikov V. M., Ignat'yev V. V., Fedulov V. I., Cherednikov V. N. Molten-salt nuclear power plants: prospects and problems. — Moscow: Énergoatomizdat, 1990. — 191 p. [in Russian].
- Ponomarev L. I., Seregin M. B., Parshin A. P., et al. Fuel Salt for the Molten-Salt Reactor / Atomic energy. 2013. Vol. 115. N 1. P. 5 – 10. DOI: 10.1007/s10512-013-9739-2
- Ignat'iev V. V., Feynberg O. S., Zagnit'ko A. V., et al. Molten-salt reactors: new possibilities, problems and solutions / Atomic energy. 2012. Vol. 112. N 3. P. 157 – 165. DOI: 10.1007/s10512-012-9537-2
- Serrano-López R., Fradera J., Cuesta-López S. Molten salts database for energy applications / Chem. Eng. Process. 2013. Vol. 73. P. 87 – 102. DOI: 10.1016/j.cep.2013.07.008
- Carotti F., Goh B., Shafer M., Scarlat R. O. Datasets for elemental composition of $2\text{LiF} - \text{BeF}_2$ (FLiBe) salt purified by hydro-fluorination, analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) using two digestion methods / Data in Brief. 2018. Vol. 21. P. 1612 – 1617. DOI: 10.1016/j.dib.2018.09.053
- Khamdeev M. I., Erin E. A., Kolobova A. A., et al. Determination of the chemical purity of a fuel salt sample based on lithium and beryllium fluorides/ Scientific annual report of JSC “SSC NIIAR” (report on the main research works carried out in 2020). http://www.niiar.ru/sites/default/files/ngo-2020_1.pdf (accessed 08.11.2021) [in Russian].
- Labusov V. A., Popov V. I., Put'makov A. N., et al. MAES analyzers and their use as systems for recording and processing atomic emission spectra / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 110 – 115 [in Russian].
- Put'makov A. N., Popov V. I., Labusov V. A., Borisov A. V. New possibilities of modernized spectral instruments / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special Issue. P. 26 – 28 [in Russian].
- Lisienko D. G., Dombrovskaya M. A. Certified reference materials graphite collector of microimpurities: synthesis, certification, application / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 3. P. 285 – 294 [in Russian].
- Lisienko D. G., Dombrovskaya M. A., Kubrina E. D. Synthesis and testing of reference material of graphite collector of microimpurities / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 45 – 51 [in Russian].
- Spectral analysis of pure substances / Kh. I. Zil'bershteyn, Ed. — St. Petersburg: Khimiya, 1994. — 336 p. [in Russian].
- RMG 61–2010. State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2012. — 62 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-63-68>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ЖИДКИХ ПРОБАХ С ОРГАНИЧЕСКОЙ ОСНОВОЙ МЕТОДОМ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

© Сергей Сергеевич Савинов^{1*}, Анна Денисовна Титова^{1,2},
Николай Александрович Зверьков^{1,3},
Анатолий Иванович Дробышев¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9; *e-mail: s.s.savinov@spbu.ru

² НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», Россия, 191015, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., д. 49.

³ Национальный исследовательский университет ИТМО, Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский просп., д. 49

*Статья поступила 9 октября 2021 г. Поступила после доработки 9 октября 2021 г.
Принята к публикации 24 ноября 2021 г.*

Оптимизированы условия проведения анализа жидких проб способом сухого остатка методом атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектра в дуге переменного тока с использованием спектрометра МФС-8, модернизированного фотодиодной линейкой МАЭС. Показано, что оптимизация таких параметров, как форма электрода, способ расчета интенсивности спектральной линии и время базовой экспозиции, приводит к расширению рабочего диапазона градуировочных графиков. Параметры дуговой плазмы (температура и концентрация электронов) аналогичны при возбуждении спектров сухих остатков водных растворов, слюны, сыворотки крови и сухого вина. Это делает возможным прямое (без минерализации) определение микроэлементов в данных пробах с пределами обнаружения на уровне мкг/л. При нанесении на электрод пробы растительного масла, оно, вероятно, впитывается вглубь и не поступает полностью в дуговую плазму, из-за чего прямой анализ невозможен. Тем не менее определение микроэлементов способом сухого остатка возможно в маслах после кислотного разложения пробы.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия; дуговой разряд; МАЭС; базовая экспозиция; твердотельный детектор; биологические жидкости.

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN LIQUID SAMPLES WITH ORGANIC MATRIX BY ARC ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY

© Sergey S. Savinov^{1*}, Anna D. Titova^{1,2}, Nikolai A. Zverkov^{1,3}, Anatoly I. Drobyshev¹

¹ Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, 7/9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russia; *e-mail: s.s.savinov@spbu.ru

² National Research Center Kurchatov Institute — “Prometey” Central Research Institute of Structural Materials, 49, Shpalernaya ul., St. Petersburg, 191015, Russia.

³ ITMO University, 49, Kronverksky prosp., St. Petersburg, 197101, Russia.

Received October 9, 2021. Revised October 9, 2021. Accepted November 24, 2021.

Conditions for the analysis of liquid samples on a MFS-8 spectrometer upgraded with a MAES photodiode array by arc atomic emission spectrometry with dry residue technique are specified. It is shown that optimization of the electrode shape along with the method of calculating the intensity of the spectral line and time of the base exposure leads to the expansion of the operating range of calibration curves. The arc plasma parameters (temperature and electron density) are similar when the spectra of dry residues of aqueous solutions, saliva, blood serum, and dry wine are excited. This provides direct (without digestion) determination of trace elements in these samples with the detection limits at a level of µg/liter. When a sample of vegetable oil is deposited on the electrode, it is likely to be absorbed in depth and does not enter the arc plasma in full, which makes the direct analysis impossible. Nevertheless, the determination of trace elements in oils by the dry residue technique is possible after acid digestion of the sample.

Keywords: atomic emission spectrometry; arc discharge; MAES; base exposure time; solid-state detector; biofluids.

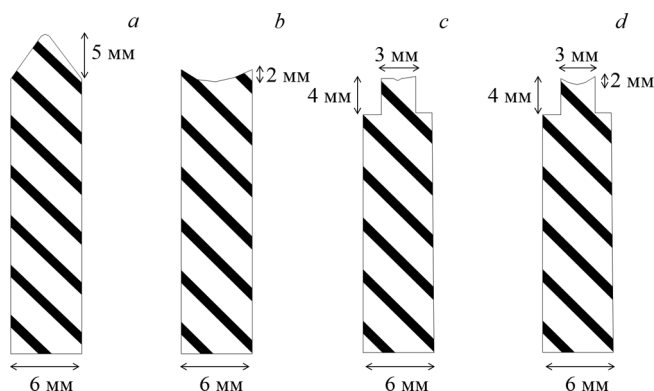


Рис. 1. Сечения использованных электродов: верхний электрод – конус (а), нижние: «лунка» (b), «усеченный» (c), «усеченная лунка» (d)

Fig. 1. Cross-sections of the electrodes: cone-shaped upper electrode (a), bottom electrodes – “hole” (b), “truncated” (c), “truncated hole” (d)

Введение

Определение макро- и микроэлементов в биологических объектах и продуктах питания является важной задачей современной аналитической химии, а также медицины и контроля качества. Для решения данных задач наиболее широко используют различные спектральные методы, включая атомно-эмиссионную спектрометрию и масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционную спектрометрию с атомизацией в пламени и электротермической атомизацией [1, 2]. Однако данным методам свойственны матричные влияния, из-за чего пробоподготовка зачастую является необходимой. Для этого пробу подвергают кислотной минерализации с нагреванием на электроплите или в микроволновой печи [3 – 7]. Хотя в этом случае удастся полностью разрушить органическую матрицу, данный этап не только увеличивает время и трудоемкость анализа, но может привести к неконтролируемым ошибкам из-за потерь аналитов или внесения примесей. Альтернативный подход заключается в предварительном разбавлении пробы [8 – 13]. Его несомненным достоинством является простота пробоподготовки, однако значительное разбавление приводит к ухудшению пределов обнаружения. Кроме того, в случае анализа слюны перед разбавлением пробы центрифугируют, что приводит к искажению результатов по сравнению с анализом цельной слюны [14, 15].

Альтернативой указанным методам может служить дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия, позволяющая анализировать жидкие пробы способом сухого остатка [16, 17]. Использование высокоинформативной системы фотодиодной регистрации дает возможность в общем случае увеличить скорость проведения анали-

за. Однако в связи с меньшей пороговой чувствительностью полупроводникового детектора по сравнению с фотоэлектронным умножителем требуется исследование способа получения и обработки аналитического сигнала и путей увеличения интенсивности излучения. В этом заключалась цель данной работы наряду с апробацией предлагаемого подхода в анализе реальных объектов с органической основой.

Экспериментальная часть

Для определения концентраций элементов была использована методика атомно-эмиссионного спектрального анализа малых объемов жидких проб с возбуждением спектра сухого остатка пробы с торца угольного электрода в дуге переменного тока [14]. На торце электродов, изготовленных из стержней класса F (Карботек, Россия) и предварительно обожженных, выпаривали 20 мкл раствора (0,3 %) полистирола в толуоле (осч, «Вектон», Россия) для создания защитной пленки. На подготовленные электроды последовательно наносили и высушивали под ИК-лампой капли (по 10 мкл каждая) исследуемых растворов. Затем аналогично наносили 10 мкл раствора NaCl (15 г/л), приготовленного с использованием NaCl осч (Merck, Германия) и деионизированной воды. Спектры регистрировали с использованием установки МФС-8 (ЛОМО, Россия) с шириной входной щели спектрографа 50 мкм для увеличения интенсивности регистрируемых линий [18]. В качестве детектора использовали многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС (ВМК-Оптоэлектроника, Россия), регистрирующий цифровое изображение спектра в интервале длин волн 197 – 343 нм [19 – 21]. Электропитание дугового разряда осуществлялось от генератора ИВС-28 (АОМЗ, Россия) при силе тока 20 А в течение 20 с. Концентрации элементов определяли по градуировочным графикам, построенным с использованием стандартных водных растворов солей элементов (Merck, Германия).

Обсуждение результатов

Используемые угольные электроды нарезали из стержней и обрабатывали с помощью фигурных резцов (фрез) соответствующих форм. Поскольку форма электрода влияет на скорость испарения с него сухого остатка пробы, данное влияние было изучено экспериментально. Верхнему электроду придавали форму конуса, торцевая часть нижнего электрода, на который наносили каплю пробы, была различной формы (рис. 1). На каждый из трех типов нижних электродов наносили одинаковое количество анализируемого водного раствора солей элементов и

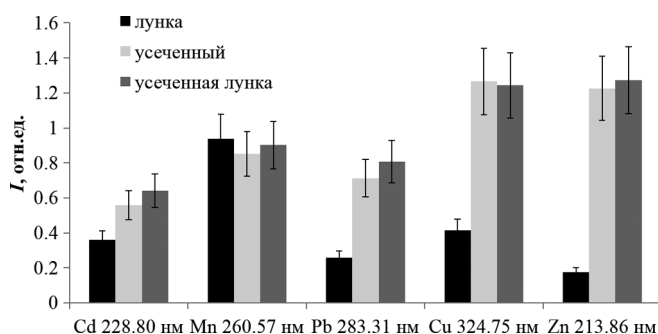


Рис. 2. Гистограммы интенсивностей I спектральных линий ряда элементов при возбуждении спектров сухих остатков с торца электродов разной формы

Fig. 2. Histograms of the intensities I of the spectral lines of several elements upon excitation of the spectra of dry residues from the end of the electrode of different shape

регистрировали спектры при идентичных условиях. Как видно из представленных данных (рис. 2), для типов электрода «усеченный» и «усеченная лунка» наблюдаются более высокие значения аналитического сигнала, причем при использовании последнего наносить на него капли пробы для получения сухого остатка намного удобнее. Поэтому для анализа использовали нижний электрод в форме «усеченной лунки».

Важным достоинством фотодиодной регистрации спектра является возможность автоматического учета уровня светового потока фона под спектральной линией, т.е. измерения «чистой» интенсивности. Это позволяет расширить диапазон линейности градуировочного графика в область малых содержаний и уменьшить пределы обнаружения [22]. Выполнить подобную коррекцию сигнала при регистрации с помощью фотоэлектронного умножителя невозможно, а в фотоспектрографии для этого требуются преобразования измеряемых плотностей почернений спектральных линий и фона. Фоновое излучение при возбуждении спектров в дуговом разряде между угольными электродами при большой силе тока имеет «структуру», которая сохраняется как в спектрах сухих остатков водных растворов, так и реальных биологических проб. Учет фонового излучения можно проводить несколькими способами (рис. 3). При больших содержаниях элемента в пробе вычитание фонового излучения, усредненного по трем точкам с обеих сторон спектральной линии, и вычитание минимального значения фонового излучения под спектральной линией дают практически идентичный аналитический сигнал. Однако при уменьшении концентрации элемента усреднение фонового излучения начинает занижать итоговый аналитический сигнал. Когда интенсивность становится очень малой, усреднение не позволяет выделить спектральную линию из «кажущихся» флуктуаций

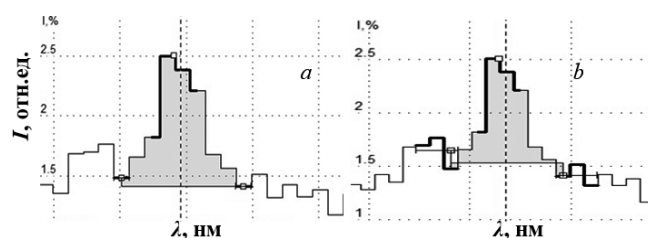


Рис. 3. Способ учета фонового излучения путем вычитания его усредненного (а) и минимального (б) значений

Fig. 3. An allowance for background radiation by subtraction of the average (a) and minimum (b) values

фонового излучения. Вычитание же минимального значения фонового излучения позволяет распространить диапазон линейности градуировочного графика на область малых содержаний.

Поскольку размер каждого фотодиода (пикселя) твердотельного детектора достаточно мал, на нем фокусируется световой поток в очень узком диапазоне длин волн. В результате можно наблюдать контур спектральной линии и использовать в качестве аналитического сигнала интенсивность по одному пикселю в центре линии, по нескольким пикселям или интегральную интенсивность по всему контуру линии. В последнем случае удастся расширить диапазон линейности градуировочных графиков в область больших содержаний, а также улучшить воспроизводимость результатов в области малых содержаний [22].

Регистрация спектра с помощью МАЭС предполагает установку времени базовой экспозиции, в течение которого происходит накопление фотоэлектрического заряда на каждом пикселе фотодиодного детектора с последующей передачей информации об этом заряде в компьютер. При анализе способом сухого остатка интенсивность спектральных линий в течение полной экспозиции проходит через максимум, когда элемент поступает в плазму. Для учета «импульсного» характера поступления элемента в плазму в качестве аналитического сигнала использовали суммарную (за время полной экспозиции) интенсивность спектральных линий. Увеличение времени базовой экспозиции сначала приводит к росту регистрируемой интенсивности. При этом флуктуации фона выражены слабее, в результате отношение сигнал/шум также возрастает.

Однако возможности увеличения времени базовой экспозиции ограничены максимально возможным количеством заряда, который способен накапливать каждый фотодиод. При регистрации спектров сухих остатков реальных проб биологических жидкостей обнаружено, что для ряда элементов (Na, Mg, Ca, Si, P) в связи с их высоким содержанием в пробах происходит «зашкаливание» значений интенсивности наиболее

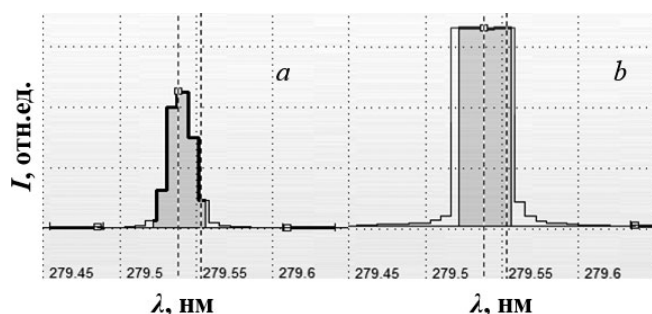


Рис. 4. Вид аналитической линии Mg 279,54 нм, зарегистрированной при возбуждении спектра пробы слюны со временем базовой экспозиции 0,5 (а) и 2 с (б)

Fig. 4. The analytical line Mg 279.54 nm recorded upon excitation of the spectrum of a saliva sample with a base exposure time of 0.5 (a) and 2 sec (b)

сильных спектральных линий (рис. 4), из-за чего они становятся непригодными к использованию в качестве аналитических. Однако данные элементы имеют более слабые «незашкаливающие» линии, что позволяет использовать большие времена базовой экспозиции для снижения пределов обнаружения прочих элементов. В качестве оптимального было выбрано время базовой экспозиции 2 с.

Описанные выше подходы, а также использование большой силы тока дугового разряда (20 А) и значительного количества спектрального буфера на торце электрода (0,15 мг NaCl) позволяют увеличить отношение сигнал/шум. Концентрационные пределы обнаружения, рассчитанные по 3s-критерию (s — стандартное отклонение аналитического сигнала в контрольном опыте при $n = 8$) при нанесении на торец электрода 150 мкл пробы, составили (мкг/л): Ag — 0,5, Al — 0,07, Ca — 0,7, Cd — 0,2, Cr — 2, Cu — 0,2, Fe — 0,7, Mg — 0,7, Mn — 0,07, P — 70, Pb — 4, Si — 200, Ti — 13, Zn — 0,3. Полученные пределы обнаружения, естественно, зависят от наносимого объема пробы, который определяется, в том числе, возможностью получения тонкого равномерного слоя сухого остатка.

Параметры плазмы (температура T и концентрация электронов N_e) дугового разряда при возбуждении спектров проб различной природы

Plasma parameters (temperature T and electron density N_e) of an arc discharge upon excitation of spectra of various samples

Проба	T , К	N_e , см ⁻³
Водный раствор	4800 ± 400	(11 ± 6) · 10 ¹³
Слюна	4700 ± 400	(10 ± 5) · 10 ¹³
Сыворотка крови	4800 ± 400	(13 ± 6) · 10 ¹³
Красное сухое вино	4900 ± 400	(12 ± 5) · 10 ¹³

Использование большой силы тока и спектрального буфера также позволяет нивелировать влияние органической матрицы. Поскольку данное влияние при анализе сухих остатков в дуге переменного тока проявляется прежде всего в изменении параметров плазмы, они были определены экспериментально для нескольких случаев: водный раствор, пробы слюны, сыворотки крови, красного сухого вина. Для расчета температуры плазмы использовали графический метод Орнштейна по линиям Fe, концентрацию электронов рассчитывали из соотношения интенсивностей атомной и ионной линий Mg. Как видно из представленных в таблице данных, для всех проб параметры плазмы отличаются незначимо, что свидетельствует об отсутствии влияния на них макросостава проб.

При анализе реальных образцов также оценили правильность результатов с использованием различных подходов. В частности, для слюны проводили сравнительный анализ методами разбавления и добавки, показавший удовлетворительные результаты. Кроме того, при анализе слюны на торец электрода наносили различные объемы пробы (100, 150 и 200 мкл), получение сходящихся результатов дополнительно подтвердило отсутствие влияния макросостава на результаты анализа [14].

Предлагаемый подход был также апробирован при анализе образцов растительных масел. Однако процесс испарения капли пробы с торца электрода отличался от процесса для водных растворов и биологических жидкостей, что, по-видимому, связано с недостаточной эффективностью защитной полистирольной пленки и проникновением пробы вглубь электрода. Хотя в этом случае в зарегистрированных спектрах наблюдаются линии микроэлементов (т.е. подход пригоден для качественного анализа), для количественного анализа предпочтительно проводить кислотное разложение. Как показано на рис. 5, различные схемы минерализации дают согласующиеся результаты при определении микроэлементов в растительных маслах.

Заключение

Таким образом, показано, что использование нижнего электрода в форме «усеченной лунки» для нанесения на него капли пробы, расчет интенсивности по всему контуру спектральной линии с вычитанием фонового излучения, рассчитанного в непосредственной близости от спектральной линии, а также регистрация спектра со временем базовой экспозиции 2 с приводят к расширению рабочего диапазона градуировочных графиков. Все это вместе с использованием дугового разряда с большой силой тока (20 А) и зна-

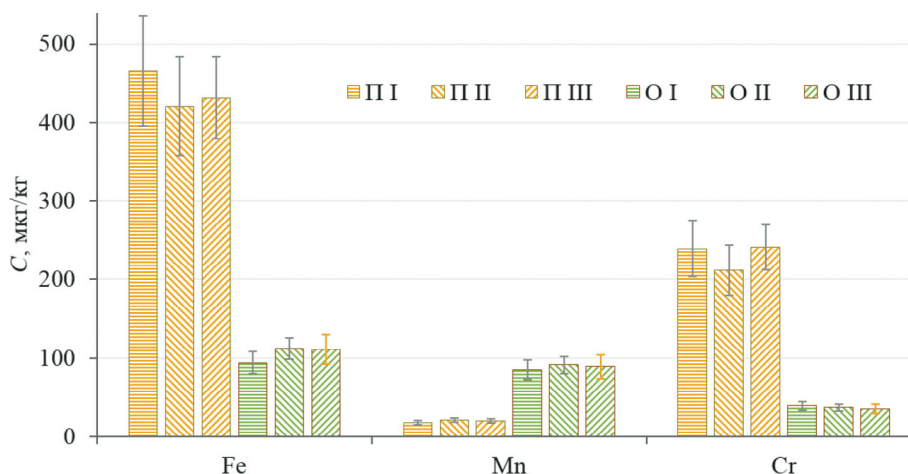


Рис. 5. Содержание элементов, определенное после кислотного разложения проб подсолнечного (II) и оливкового (O) масел с HNO₃ (I), HNO₃ + H₂O₂ (II), HNO₃ + HClO₄ (III)

Fig. 5. The content of elements C, determined after acid digestion of the samples of sunflower (II) and olive (O) oils with HNO₃ (I), HNO₃ + H₂O₂ (II), HNO₃ + HClO₄ (III)

чительного количества спектрального буфера на торце электрода (0,15 мг NaCl) позволяет достичь пределов обнаружения на уровне мкг/л. Схема характеризуется отсутствием влияния макросостава различных жидких проб с органической матрицей (слюна, сыворотка крови, вино) на параметры дуговой плазмы, что делает возможным прямой (без минерализации) анализ данных проб. Однако в случае растительного масла наблюдаются проблемы с поступлением пробы в плазму при прямом анализе, из-за чего определение микроэлементов способом сухого остатка возможно после кислотного разложения пробы.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ в рамках научного проекта № МК-2476.2021.1.3. При выполнении исследования было использовано оборудование ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Методы анализа состава вещества» и ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

ЛИТЕРАТУРА

1. Taylor A., Catchpole A., Day M. P., et al. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages / J. Anal. At. Spectrom. 2020. Vol. 35. N 3. P. 426 – 454. DOI: 10.1039/D0JA90005B
2. Patriarca M., Barlow N., Cross A., et al. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages / J. Anal. At. Spectrom. 2021. Vol. 36. N 3. P. 452 – 511. DOI: D1JA90007B
3. Monaci F., Bargagli E., Bravi F., Rottoli P. Concentrations of major elements and mercury in unstimulated human saliva / Biol. Trace Elem. Res. 2002. Vol. 89. N 3. P. 193 – 203. DOI: 10.1385/BTER:89:3:193
4. Lopez-Jornet P., Juan H., Alvaro P. F. Mineral and trace element analysis of saliva from patients with BMS: a cross-sectional prospective controlled clinical study / J. Oral Pathol. Med. 2014. Vol. 43. N 2. P. 111 – 116. DOI: 10.1111/jop.12105
5. Vojinovic T., Jaukovic M., Potpara Z., et al. Determination of heavy metals in wine products in Montenegro in order to protect consumer health / Prog. Nutr. 2020. Vol. 22. N 3. e2020029. DOI: 10.23751/pn.v22i3.9644
6. Nizamani P., Afridi H. I., Kazi T. G., et al. Essential trace elemental levels (zinc, iron and copper) in the biological samples of smoker referent and pulmonary tuberculosis patients / Toxicol. Rep. 2019. Vol. 6. P. 1230 – 1239. DOI: 10.1016/j.toxrep.2019.11.011
7. Gajek M., Pawlaczyk A., Szykowska-Jozwik M. I. Multi-elemental analysis of wine samples in relation to their type, origin, and grape variety / Molecules. 2021. Vol. 26. N 1. P. 214. DOI: 10.3390/molecules26010214
8. Latorre M., Herbello-Hermelo P., Pena-Farfal C., et al. Size exclusion chromatography — inductively coupled plasma-mass spectrometry for determining metal-low molecular weight compound complexes in natural wines / Talanta. 2019. Vol. 195. P. 558 – 565. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.11.055
9. Халафян А. А., Темердашев З. А., Каунова А. А. и др. Установление сортовой и региональной принадлежности белых вин с использованием нейросетевых технологий / Журн. аналит. химии. 2019. Vol. 74. P. 464 – 471. DOI: 10.1134/S0044450219060057
10. Selih V. S., Sala M., Drgan V. Multi-element analysis of wines by ICP-MS and ICP-OES and their classification according to geographical origin in Slovenia / Food Chem. 2014. Vol. 153. P. 414 – 423. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.12.081
11. Olmedo P., Pla A., Hernandez A. F., et al. Validation of a method to quantify chromium, cadmium, manganese, nickel and lead in human whole blood, urine, saliva and hair samples by electrothermal atomic absorption spectrometry / Anal. Chim. Acta. 2010. Vol. 659. N 1 – 2. P. 60 – 67. DOI: 10.1016/j.aca.2009.11.056
12. de Almeida G. R. C., Tavares C. F. D., de Souza A. M., et al. Whole blood, serum, and saliva lead concentrations in 6-to-8-year-old children / Sci. Total Environ. 2010. Vol. 408. N 7. P. 1551 – 1556. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.12.034
13. Guo W., Dong S., Jin Y., et al. Evaluation of variation of saliva iodine and recommendations for sample size and sampling time: Implications for assessing iodine nutritional status / Clin. Nutr. 2021. Vol. 40. N 5. P. 3559 – 3566. DOI: 10.1016/j.clnu.2020.12.010

14. Савинов С. С., Анисимов А. А. Влияние условий отбора образцов слюны человека на результаты определения макро- и микроэлементов / Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 4. С. 327 – 332. DOI: 10.31857/S0044450220040143
15. Novo D. L., Mello J. E., Rondan F. S., et al. Bromine and iodine determination in human saliva: Challenges in the development of an accurate method / Talanta. 2019. Vol. 191. P. 415 – 421. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.08.081
16. Соломенцева Н. С., Шуваева О. В. Определение микроэлементов в природных водах методом атомно-эмиссионной спектроскопии сухих остатков на торцах графитовых электродов / Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 7. С. 719 – 724.
17. Дробышев А. И., Емелина О. И. Спектроаналитические возможности униполярной дуги переменного тока при фотоэлектрической регистрации спектра / Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 10. С. 1047 – 1050.
18. Дробышев А. И., Савинов С. С. Экспериментальное исследование светосилы цифрового спектрографа на базе МФС-МАЭС / Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 120. № 2. С. 349 – 352. DOI: 10.7868/S0030403416020070
19. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
20. Путьмаков А. Н., Попов В. И., Лабусов В. А., Борисов А. В. Новые возможности модернизированных спектральных приборов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спецвыпуск. С. 26 – 28.
21. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Зарубин И. А. Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 15 – 20.
22. Дробышев А. И., Савинов С. С. О некоторых особенностях регистрации спектра и фотометрирования спектральных линий с помощью цифрового спектрографа на базе МФС-МАЭС / Приборы и техника эксперимента. 2013. Т. 6. С. 56 – 59. DOI: 10.7868/S0032816213050133
- type, origin, and grape variety / Molecules. 2021. Vol. 26. N 1. P. 214. DOI: 10.3390/molecules26010214
8. Latorre M., Herbello-Hermelo P., Pena-Farfal C., et al. Size exclusion chromatography — inductively coupled plasma-mass spectrometry for determining metal-low molecular weight compound complexes in natural wines / Talanta. 2019. Vol. 195. P. 558 – 565. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.11.055
9. Khalafyan A. A., Temerdashev Z. A., Kaunova A. A., et al. Determination of the wine variety and geographical origin of white wines using neural network technologies / J. Anal. Chem. 2019. Vol. 74. N 6. P. 617 – 624. DOI: 10.1134/S1061934819060042
10. Selih V. S., Sala M., Drgan V. Multi-element analysis of wines by ICP-MS and ICP-OES and their classification according to geographical origin in Slovenia / Food Chem. 2014. Vol. 153. P. 414 – 423. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.12.081
11. Olmedo P., Pla A., Hernandez A. F., et al. Validation of a method to quantify chromium, cadmium, manganese, nickel and lead in human whole blood, urine, saliva and hair samples by electrothermal atomic absorption spectrometry / Anal. Chim. Acta. 2010. Vol. 659. N 1 – 2. P. 60 – 67. DOI: 10.1016/j.aca.2009.11.056
12. de Almeida G. R. C., Tavares C. F. D., de Souza A. M., et al. Whole blood, serum, and saliva lead concentrations in 6-to 8-year-old children / Sci. Total Environ. 2010. Vol. 408. N 7. P. 1551 – 1556. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.12.034
13. Guo W., Dong S., Jin Y., et al. Evaluation of variation of saliva iodine and recommendations for sample size and sampling time: Implications for assessing iodine nutritional status / Clin. Nutr. 2021. Vol. 40. N 5. P. 3559 – 3566. DOI: 10.1016/j.clnu.2020.12.010
14. Savinov S. S., Anisimov A. A. Effect of Conditions for Sampling of Human Saliva on the Results of Determination of Macro- and Micronutrients / J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75. N 4. P. 453 – 458. DOI: 10.1134/S1061934820040139
15. Novo D. L., Mello J. E., Rondan F. S., et al. Bromine and iodine determination in human saliva: Challenges in the development of an accurate method / Talanta. 2019. Vol. 191. P. 415 – 421. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.08.081
16. Solomentseva N. S., Shuvaeva O. V. Determination of trace elements in natural waters by atomic emission spectrometry of solution dry residues at the ends of graphite electrodes / J. Anal. Chem. 2007. Vol. 62. N 7. P. 645 – 649. DOI: 10.1134/S1061934807070064
17. Drobyshev A. I., Emelina O. I. Analysis of water samples and aqueous solutions by atomic emission spectrometry using an MFS-8 spectrometer / J. Anal. Chem. 1999. Vol. 54. N 12. P. 1152 – 1154.
18. Drobyshev A. I., Savinov S. S. An experimental study of the luminosity of an MFC-MAES-based digital spectrograph / Opt. Spectrosc. 2016. Vol. 120. N 2. P. 335 – 338. DOI: 10.1134/S0030400X16020077
19. Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R. Multichannel analyzers of atomic emission spectra: Current state and analytical potentials / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 7. P. 632 – 641. DOI: 10.1134/S1061934812070040
20. Putmakov A. N., Popov V. I., Labusov V. A., Borisov A. V. New possibilities of modernized spectral instruments / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special Issue. P. 26 – 28 [in Russian].
21. Labusov V. A., Garanin V. G., Zarubin I. A. New Spectral Complexes Based on MAES Analyzers / Inorg. Mater. 2018. Vol. 54. N 14. P. 1443 – 1448. DOI: 10.1134/S0020168518140133
22. Drobyshev A. I., Savinov S. S. On certain features of spectrum recording and photometric measurements of spectral lines using a MFS-MAES-based digital spectrograph / Instrum. Exp. Tech. 2013. Vol. 56. N 6. P. 693 – 696. DOI: 10.1134/S0020441213050138

REFERENCES

1. Taylor A., Catchpole A., Day M. P., et al. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages / J. Anal. At. Spectrom. 2020. Vol. 35. N 3. P. 426 – 454. DOI: 10.1039/D0JA90005B
2. Patriarca M., Barlow N., Cross A., et al. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages / J. Anal. At. Spectrom. 2021. Vol. 36. N 3. P. 452 – 511. DOI: 10.1039/D1JA90007B
3. Monaci F., Bargagli E., Bravi F., Rottoli P. Concentrations of major elements and mercury in unstimulated human saliva / Biol. Trace Elem. Res. 2002. Vol. 89. N 3. P. 193 – 203. DOI: 10.1385/BTER:89:3:193
4. Lopez-Jornet P., Juan H., Alvaro P. F. Mineral and trace element analysis of saliva from patients with BMS: a cross-sectional prospective controlled clinical study / J. Oral Pathol. Med. 2014. Vol. 43. N 2. P. 111 – 116. DOI: 10.1111/jop.12105
5. Vojinovic T., Jaukovic M., Potpara Z., et al. Determination of heavy metals in wine products in Montenegro in order to protect consumer health / Prog. Nutr. 2020. Vol. 22. N 3. e2020029. DOI: 10.23751/pn.v22i3.9644
6. Nizamani P., Afridi H. I., Kazi T. G., et al. Essential trace elemental levels (zinc, iron and copper) in the biological samples of smoker referent and pulmonary tuberculosis patients / Toxicol. Rep. 2019. Vol. 6. P. 1230 – 1239. DOI: 10.1016/j.toxrep.2019.11.011
7. Gajek M., Pawlaczyk A., Szykowska-Jozwik M. I. Multi-elemental analysis of wine samples in relation to their

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-69-76>

АНАЛИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА POLYVAC E980 (HILGER ANALYTICAL), МОДЕРНИЗИРОВАННОГО МНОГОКАНАЛЬНЫМ АНАЛИЗАТОРОМ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ МАЭС

© Татьяна Александровна Лёзова¹, Наталья Альбертовна Сарычева^{1*}, Виктор Геннадьевич Гаранин², Антон Валерьевич Борисов^{2,3}

¹ Горьковский автомобильный завод, Россия, 603004, г. Нижний Новгород, пр. Ленина, д. 88;

*e-mail: sarychevana@gaz.ru

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 1.

³ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 1.

*Статья поступила 13 октября 2021 г. Поступила после доработки 20 ноября 2021 г.
Принята к публикации 24 ноября 2021 г.*

Представлены результаты модернизации вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 (Hilger Analytical, Великобритания) многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС: была полностью обновлена линия подачи аргона в искровой штатив и установлен прецизионный регулятор массового расхода с блоком микропроцессорного управления для регулирования подачи аргона. Новый регулятор позволил изменить скорость подачи аргона для разных режимов работы и фиксировать ее текущие значения с сохранением данных для каждого спектра. Блок микропроцессорного управления также обеспечивает согласованную работу контрольных линий и блокировку работы искрового генератора в случае открытого штатива или отсутствия аргона. Обновленный искровой вакуумный спектрометр, изначально предназначенный для анализа сплавов на основе железа, можно использовать для определения состава цветных сплавов. Разработаны аналитические программы для спектрального экспресс-анализа алюминиевых сплавов типа АК12М2 и АК9ч. Основная методическая сложность такого анализа состоит в том, что в одном образце необходимо определять высокие содержания кремния, меди и железа наряду с примесным содержанием кальция. Кальций оказывает негативное влияние на качество отливок, и возможность его определения была важным фактором при проведении модернизации. После проведения всех подготовительных работ и построения градуировочных графиков исследовали кратковременную и долговременную повторяемость результатов анализа стандартных образцов алюминиевых сплавов с использованием модернизированного спектрометра. Полученные результаты показали полное соответствие требованиям нормативной документации по определению состава алюминиевых сплавов.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; алюминиевые сплавы; стандартные образцы; многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС.

ANALYSIS OF ALUMINUM ALLOYS ON A POLYVAC E980 (HILGER ANALYTICAL) ATOMIC EMISSION SPECTROMETER MODIFIED WITH A MULTI-CHANNEL ANALYZER OF EMISSION SPECTRA (MAES)

© Tat'yana A. Lyozova¹, Nataliya A. Sarycheva^{1*}, Viktor G. Garanin², Anton V. Borisov^{2,3}

¹ Gorky Automobile Plant, 88, prosp. Lenina, Nizhny Novgorod, 603004, Russia; *e-mail: sarychevana@gaz.ru

² VMK-Optoelektronika, 1, prosp. Akademika Koptuga, Novosibirsk, 630090, Russia.

³ Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 1, prosp. Akademika Koptuga, Novosibirsk, 630090, Russia.

Received October 13, 2021. Revised November 20, 2021. Accepted November 24, 2021.

A Polyvac E980 (Hilger Analytical) photoelectric vacuum optical emission spectrometer has been modified with a multichannel analyzer of emission spectra (MAES). The line of argon supply to the spark stand has been completely renewed. A precision mass flow controller with a microprocessor control unit has been installed to adjust the argon supply for different operation modes and fix the current values with the possibility of saving data for each spectrum. The microprocessor control unit coordinates the operation of the control lines and interrupts the operation of the spark generator when the stand is open or argon is

absent. The modified vacuum spark spectrometer, originally designed for the analysis of iron-based alloys, has become suitable for determining the composition of non-ferrous alloys. Analytical programs have been developed for the rapid spectral analysis of AK12M2 and AK9ch aluminum alloys. The main methodological difficulty of the analysis is attributed to the necessity of monitoring high concentrations of silicon, copper, and iron along with the content of calcium impurity in the same sample. Calcium has a negative effect on the quality of castings, thus making the possibility of Ca determination an important motivation for the modification. After the preparatory work and the construction of calibration curves, the short-term and long-term repeatability of the results of spectral analysis of standard samples of aluminum alloys has been studied on the modified spectrometer. The results completely meet the standard requirements for determining the composition of aluminum alloys.

Keywords: atomic emission spectral analysis; aluminum alloys; reference materials; multichannel analyzer of emission spectra (MAES).

Введение

С 1986 г. в химических лабораториях ОАО «Горьковский автомобильный завод» для спектрального анализа сплавов на основе железа, меди и алюминия используют английские спектрометры Polyvac (Hilger Analytical) моделей E980, E982, E983, которые различаются источниками возбуждения спектра и набором выбранных аналитических линий. Спектрометры Polyvac E980 и Polyvac E982 были предназначены для анализа среднелегированных сталей, а также сплавов на основе меди и алюминия и оснащены дуговым генератором SY 274, а спектрометры Polyvac E983 с дуговым генератором SY 169 — для анализа чугунов и высоколегированных сталей. Существенный недостаток этих приборов состоит в невозможности регистрации дополнительной спектральной линии, изначально не заложенной при заказе спектрометра, из-за системы регистрации спектров на основе фотоэлектронных умножителей (ФЭУ).

В 2006 г. в химической лаборатории литейных цехов была проведена модернизация вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E983 путем замены ФЭУ на многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС [1 – 5] производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника» и замены английского программного обеспечения «PC-PLUS» на программный пакет «Атом 3.2» [6 – 10]. Штатный генератор SY 169 был оставлен в эксплуатации. В 2008 г. в спектрометре Polyvac E980 источник возбуждения спектра SY 274 заменили генератором «Шаровая молния 250» [11]. Полученные результаты опубликованы в работе [12]. В настоящее время с использованием этих спектрометров проводят анализ углеродистых и высоколегированных сталей и литейных чугунов.

В лаборатории производства цветного литья ПАО «ГАЗ» для анализа алюминиевых сплавов, латуней и бронз различных марок используют вакуумный атомно-эмиссионный спектрометр Polyvac E982. Источник возбуждения конденсированной дуги в аргоне SY274 имеет стандартные параметры разряда: напряжение — 650 В,

емкость — 20 мкФ, индуктивность — 120 мкГн; сопротивление — 3 Ом, частота разряда — 100 Гц. Спектрометр Polyvac E982 позволяет определять 33 химических элемента в черных и цветных сплавах. В 2020 г. возникла необходимость определения кальция в алюминиевых сплавах типа АК12М2, АК9ч. Кальций оказывает негативное влияние на качество отливок, способствует образованию усадочной пористости. Аналитическая линия кальция отсутствовала в спектрометре Polyvac E982 с ФЭУ, в связи с чем спектрометр Polyvac E980, предназначенный для анализа сплавов на основе железа, был модернизирован многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС со сборкой на основе новых линеек фотодетекторов БЛПП-4000 [13 – 15].

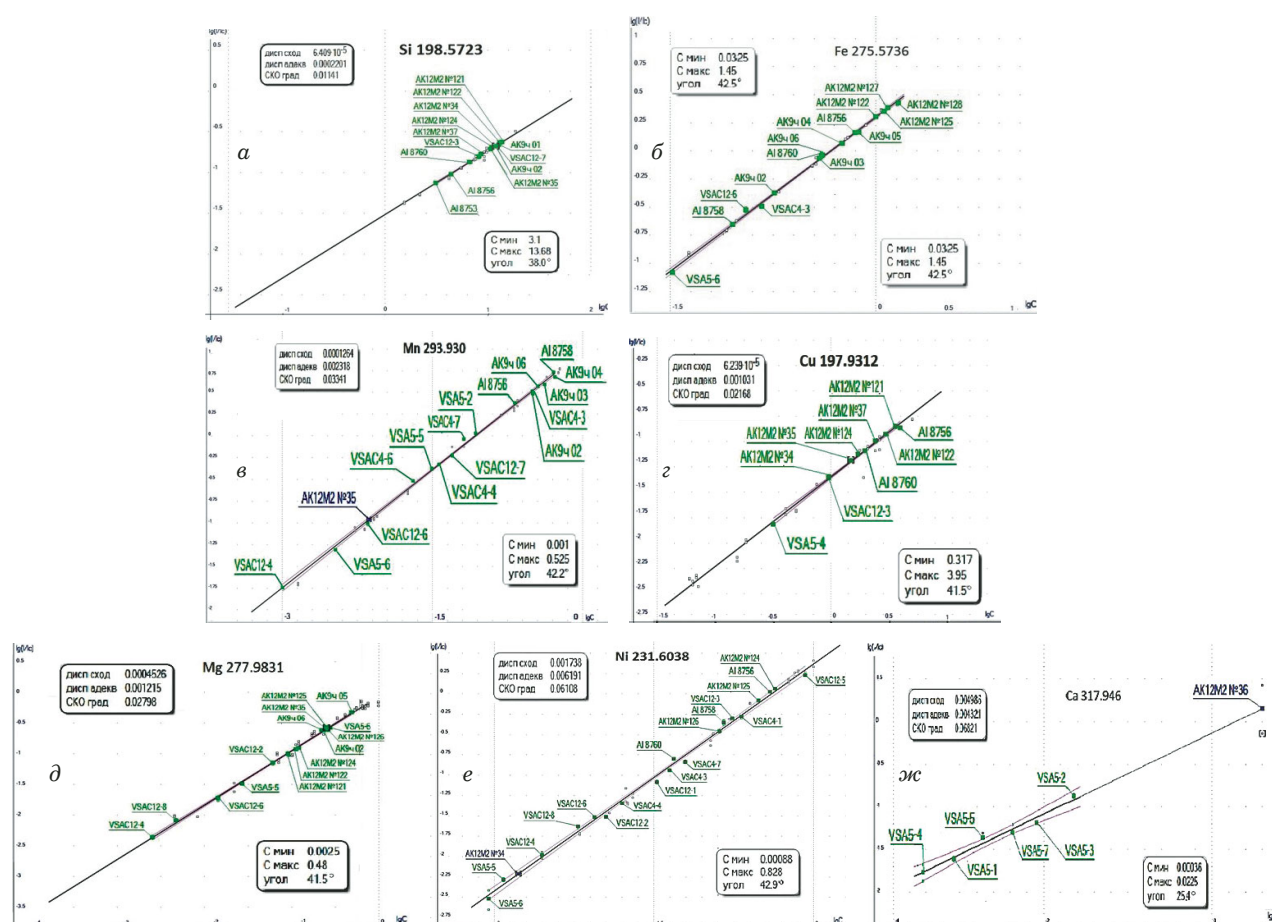
Цель работы заключалась в оценке метрологических характеристик результатов анализа цветных сплавов, выполненного с использованием модернизированного МАЭС спектрометра Polyvac E980.

Экспериментальная часть

Сборка анализатора МАЭС из 14 линеек фотодетекторов БЛПП-4000, в которой кристаллы линеек расположены по дуге с радиусом 375 мм, была установлена вместо ФЭУ так, чтобы фоточувствительные области линеек совпадали с поверхностью фокусировки спектрометра Polyvac E982. При этом была обеспечена непрерывная регистрация спектров в диапазоне 185 – 331,6 нм без вакуумирования полихроматора.

Была полностью обновлена линия подачи аргона в искровой штатив: вместо поплавокотометра для регулирования подачи установили прецизионный регулятор массового расхода с блоком микропроцессорного управления. Такая система позволила устанавливать скорость подачи аргона для разных режимов работы и фиксировать ее текущие значения для сохранения их на компьютере вместе с другой служебной информацией для каждого спектра.

Блок микропроцессорного управления, кроме регулирования потока аргона, обеспечивает со-



Градуировочные зависимости для определения ряда элементов в алюминиевых сплавах с использованием спектрометра Polyvac E980 с МАЭС: *a* — кремния (198,57 нм); *b* — железа (275,57 нм); *c* — марганца (293,93 нм); *d* — меди (197,93 нм); *e* — магния (277,98 нм); *f* — никеля (231,60 нм); *ж* — кальция (317,95 нм)

Calibration curves for the determination of elements in aluminum alloys using a Polyvac E980 spectrometer with MAES: *a* — silicon (198.57 nm); *b* — iron (275.57 nm); *c* — manganese (293.93 nm); *d* — copper (197.93 nm); *e* — magnesium (277.98 nm); *f* — nickel (231.60 nm); *g* — calcium (317.95 nm)

гласованную работу контрольных линий и блокировку работы искрового генератора в случае открытого штатива или отсутствия аргона.

Исходный полихроматор был настроен на работу с 20 фотоумножителями на фиксированных длинах волн. Поэтому предварительно провели демонтаж узла выходных щелей, а также держателей зеркал и всех фотоумножителей. Входная щель шириной 50 мкм была заменена на новую шириной 20 мкм. Юстировку дифракционной решетки провели с учетом всех особенностей применяемого анализатора МАЭС, в итоге получили спектр с оптимальными яркостью и спектральным разрешением.

В регистрируемом спектральном диапазоне 185 – 331,6 нм есть аналитические линии основных определяемых примесей и легирующих элементов, в том числе кальция и стронция, возможность определения которых до установки анализатора МАЭС отсутствовала.

С использованием модернизированного спектрометра были построены градуировочные гра-

фики для определения основных легирующих элементов сплавов АК12М2 и АК9ч — кремния, железа, марганца, меди, магния, никеля, а также кальция для контроля его содержания в ходе плавки (рисунок).

Согласно паспортным данным СО содержат (%):

АК12М2 — 11,0 – 13,0 Si; 0,6 – 1,0 Fe; до 0,5 Mn; 1,8 – 2,5 Cu; до 0,15 Mg и до 0,003 Ca, а АК9ч — 8,0 – 10,5 Si; до 0,9 Fe; 0,2 – 0,5 Mn; до 0,3 Cu; 0,17 – 0,30 Mg и до 0,003 Ca.

Сложность анализа состоит в том, что в одном образце необходимо определять как макроэлементы (кремний, медь, железо), так и примесь кальция.

В условиях непрерывного производства важно, чтобы повторяемость и правильность результатов анализа сохранялись в течение рабочей смены. Для выбора наилучших аналитических пар оценили кратковременную повторяемость результатов анализа сплавов АК12М2 и АК9ч в течение 10 мин непрерывной работы спектромет-

ра для нескольких стандартных образцов, а также долговременную повторяемость результатов анализа стандартного образца № 121 сплава АК12М2 в течение 8 ч работы прибора. Кроме того, оценили повторяемость результатов анализа стандартного образца № 121 с использованием спектрометра Polyvac E982 с ФЭУ. Полученные данные представлены в табл. 1 – 6.

Обсуждение результатов

Оценку повторяемости проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 7728–81 [16]: расхождение между результатами параллельных определений элемента не должно превышать допускаемого расхождения d . Знаком (*) отмечены результаты анализа, для которых размах между максимальным и минимальным значениями мас-

Таблица 1. Результаты спектрального анализа (% масс.) образца СО № 27 сплава АК12М2, полученные в течение 10 мин непрерывной работы спектрометра Polyvac E980 с анализатором МАЭС

Table 1. Results of spectral analysis (%wt.) of reference material No. 27 of АК12М2 alloy obtained during 10-min continuous operation of a Polyvac E980 spectrometer with a MAES analyzer

Время измерения	Si 198,6 нм	Fe 275,5 нм	Mn 293,3 нм	Cu 197,9 нм	Mg 277,9 нм
8:30	10,4	0,633	0,184	1,97	0,097
8:31	10,5	0,642	0,186	2,01	0,102
8:32	10,9	0,629	0,186	2,11	0,100
8:33	10,9	0,607	0,196	2,12	0,099
8:34	11,0	0,601	0,197	2,09	0,100
8:35	10,4	0,658	0,186	2,06	0,106
8:37	10,7	0,636	0,185	2,02	0,105
8:38	10,5	0,676	0,191	2,07	0,114
8:39	10,8	0,659	0,190	2,07	0,109
8:40	10,5	0,669	0,187	2,05	0,114
Среднее значение, % масс.	10,7	0,64	0,189	2,06	0,105
Аттестованное значение, % масс.	10,64	0,68	0,161	1,85	0,095
ОСКО, %	2,0	3,9	2,4	2,2	5,8
Размах, % масс.	0,58	0,075*	0,013	0,14	0,017*
Норматив повторяемости, d	1,06	0,064	0,025	0,20	0,014

Таблица 2. Результаты спектрального анализа (% масс.) образца СО № 121 сплава АК12М2, полученные в течение 10 мин непрерывной работы спектрометра Polyvac E980 с анализатором МАЭС

Table 2. Results of spectral analysis (%wt.) of reference material No. 121 of АК12М2 alloy obtained during 10-min continuous operation of a Polyvac E980 spectrometer with a MAES analyzer

Время измерения	Si 198,6 нм	Fe 275,5 нм	Ni 231,6 нм	Cu 197,9 нм	Mg 277,9 нм
9:30	14,7	0,636	1,11	3,59	0,115
9:31	14,6	0,638	1,13	3,57	0,115
9:32	14,6	0,631	1,14	3,50	0,114
9:33	13,7	0,647	1,11	3,65	0,114
9:34	14,4	0,645	1,09	3,64	0,113
9:35	15,4	0,639	1,00	3,65	0,106
9:37	15,0	0,652	1,03	3,63	0,106
9:38	14,7	0,641	1,03	3,70	0,109
9:39	14,6	0,650	1,10	3,62	0,116
9:40	14,7	0,634	1,07	3,53	0,105
Среднее значение, % масс.	14,6	0,641	1,08	3,61	0,111
Аттестованное значение, % масс.	13,7	0,600	0,99	3,58	0,090
ОСКО, %	3,0	1,1	4,5	1,7	3,8
Размах, % масс.	1,7*	0,021	0,14*	0,20	0,010
Норматив повторяемости, d	1,45	0,064	0,11	0,36	0,015

совой доли элемента превышает норматив повторяемости d , который рассчитывали по формуле:

$$d = QS_r X,$$

где $Q = 2,77$ или $3,31$ — критическое значение отношения размаха результатов двух или трех параллельных определений соответственно к среднеквадратическому отклонению при довери-

тельной вероятности $P = 0,95$; S_r — относительное среднеквадратическое отклонение (ОСКО), характеризующее сходимость результатов параллельных определений (значения S_r приведены в таблицах ГОСТ 7728–81 [16]); X — среднее арифметическое результатов параллельных определений.

Сравнили ОСКО результатов определения элементов в различных стандартных образцах,

Таблица 3. Результаты спектрального анализа (% масс.) образца СО № 02 сплава АК9ч, полученные в течение 10 мин непрерывной работы спектрометра Polyvac E980 с анализатором МАЭС

Table 3. Results of spectral analysis (%wt.) of reference material No. 02 of AK9ch alloy obtained during 10-min continuous operation of a Polyvac E980 spectrometer with a MAES analyzer

Время измерения	Si 198,6 нм	Fe 275,3 нм	Mn 293,3 нм	Mg 277,9 нм
8:30	11,7	0,166	0,330	0,292
8:31	11,8	0,157	0,322	0,301
8:32	11,7	0,174	0,329	0,326
8:33	11,3	0,177	0,325	0,325
8:34	11,8	0,173	0,324	0,332
8:35	11,8	0,174	0,323	0,338
8:37	11,8	0,167	0,328	0,301
8:38	11,6	0,167	0,328	0,312
8:39	11,9	0,169	0,330	0,324
8:40	11,7	0,175	0,328	0,343
Среднее значение, % масс.	11,7	0,170	0,327	0,319
Аттестованное значение, % масс.	11,82	0,181	0,316	0,233
ОСКО, %	1,4	3,7	0,93	5,3
Размах, % масс.	0,64	0,020	0,009	0,051*
Норматив повторяемости, d	1,16	0,023	0,043	0,042

Таблица 4. Результаты спектрального анализа (% масс.) образца СО № 05 сплава АК9ч, полученные в течение 10 мин непрерывной работы спектрометра Polyvac E980 с анализатором МАЭС

Table 4. Results of spectral analysis (%wt.) of reference material No. 05 of AK9ch alloy obtained during 10-min continuous operation of a Polyvac E980 spectrometer with a MAES analyzer

Время измерения	Si 198,6 нм	Fe 275,3 нм	Mn 293,3 нм	Mg 277,9 нм
8:30	7,49	0,508	0,623	0,524
8:31	7,53	0,565	0,672	0,554
8:32	7,53	0,603	0,683	0,612
8:33	7,67	0,628	0,689	0,562
8:34	7,35	0,576	0,714	0,542
8:35	7,37	0,581	0,707	0,568
8:37	7,52	0,612	0,719	0,562
8:38	7,38	0,541	0,666	0,562
8:39	7,55	0,573	0,712	0,573
8:40	7,68	0,588	0,715	0,575
Среднее значение, % масс.	7,51	0,579	0,698	0,562
Аттестованное значение, % масс.	7,31	0,745	0,809	0,480
ОСКО, %	1,5	6,0	4,4	4,3
Размах, % масс.	0,34	0,12*	0,096*	0,088*
Норматив повторяемости, d	0,745	0,057	0,069	0,056

Таблица 5. Результаты спектрального анализа (% масс.) образца СО № 121 сплава АК12М2, полученные в течение 8 ч непрерывной работы спектрометра Polyvac E980 с анализатором МАЭС**Table 5.** Results of spectral analysis (%wt.) of reference material No. 121 of AK12M2 alloy obtained during 8-h continuous operation of a Polyvac E980 spectrometer with a MAES analyzer

Время измерения	Si 198,6 нм	Fe 275,3 нм	Ni 231,6 нм	Cu 197,9 нм	Mg 277,9 нм
1 серия 9:00	14,8	0,669	0,959	3,29	0,088
	14,7	0,645	0,911	3,56	0,090
	14,9	0,642	0,901	3,60	0,090
2 серия 10:00	14,6	0,640	0,922	3,58	0,092
	15,2	0,681	0,935	3,51	0,086
	14,4	0,665	0,947	3,51	0,088
3 серия 11:00	15,0	0,641	0,922	3,63	0,097
	14,6	0,655	0,873	3,58	0,083
	14,5	0,654	0,860	3,58	0,081
4 серия 12:00	14,7	0,642	0,880	3,64	0,087
	14,6	0,650	0,915	3,68	0,092
	14,4	0,665	0,857	3,62	0,077
5 серия 13:00	15,0	0,690	0,987	3,33	0,093
	15,2	0,655	0,904	3,60	0,095
	15,2	0,669	0,914	3,57	0,092
6 серия 14:00	15,2	0,672	0,907	3,60	0,093
	15,3	0,691	0,945	3,47	0,093
	14,8	0,665	1,01	3,50	0,099
7 серия 15:00	15,2	0,659	0,987	3,54	0,102
	14,5	0,646	1,05	3,52	0,104
	14,4	0,657	1,02	3,43	0,095
8 серия 16:00	14,5	0,658	0,987	3,59	0,099
	14,5	0,647	1,04	3,57	0,100
	14,5	0,656	1,02	3,63	0,100
Среднее значение, % масс.	14,8	0,659	0,929	3,55	0,092
Аттестованное значение, % масс.	13,7	0,600	0,990	3,58	0,090
ОСКО, %	2,1	2,2	6,0	2,6	7,4
Размах, % масс.	0,93	0,051	0,19*	0,39*	0,027*
Норматив повторяемости, <i>d</i>	1,47	0,065	0,09	0,35	0,024

полученные с использованием спектрометров Polyvac E980 с анализатором МАЭС и Polyvac E982 с ФЭУ (табл. 7). Из таблицы следует, что повторяемость результатов анализа для Polyvac E980 с МАЭС сравнима с соответствующими значениями для Polyvac E982 с ФЭУ.

Заключение

Таким образом, модернизация вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 с ФЭУ (Hilger Analytical, Великобритания) многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС позволила применять спектрометр, изначально предназначенный для анализа сплавов на основе железа, для анализа алюминиевых сплавов.

Регистрируемый спектральный диапазон дает возможность в любое время добавить новые аналитические линии или расширить число определяемых элементов с использованием программного обеспечения (достаточно зарегистрировать спектры дополнительных образцов сравнения).

Оценена кратковременная и долговременная повторяемость результатов анализа сплава АК12М2: показано, что спектрометр Polyvac E980 с анализатором МАЭС можно использовать в условиях непрерывного производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н. и др. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 115.

Таблица 6. Результаты спектрального анализа (% масс.) образца СО № 121 сплава АК12М2, полученные в течение 10 мин непрерывной работы спектрометра Polyvac E980 с ФЭУ**Table 6.** Results of spectral analysis (%wt.) of reference material No. 121 of AK12M2 alloy obtained during 10-min continuous operation of the Polyvac E980 spectrometer with a PMT

Время измерения	Si 390,5 нм	Fe 239,5 нм	Ni 341,4 нм	Cu 327,4 нм	Mg 279,1 нм
9:30	14,42	0,545	0,831	3,61	0,082
9:31	15,04	0,561	0,867	3,63	0,087
9:32	14,74	0,550	0,849	3,60	0,085
9:33	14,48	0,574	0,834	3,67	0,086
9:34	14,35	0,545	0,841	3,60	0,085
9:35	14,66	0,537	0,854	3,56	0,085
9:37	15,07	0,566	0,846	3,60	0,087
9:38	15,58	0,595	0,868	3,59	0,090
9:39	15,53	0,622	0,878	3,52	0,094
Среднее значение, % масс.	14,87	0,566	0,852	3,60	0,087
Аттесованное значение, % масс.	13,7	0,600	0,990	3,58	0,090
ОСКО, %	3,09	4,85	1,90	1,16	3,98
Размах	1,23	0,085*	0,047	0,15	0,012
Норматив повторяемости, <i>d</i>	1,48	0,056	0,084	0,36	0,023

Таблица 7. Относительные среднеквадратические отклонения (%) результатов анализа СО алюминиевых сплавов**Table 7.** Relative standard deviations for the results of analysis of the reference materials of aluminum alloys

Определяемый элемент	Polyvac E980 с МАЭС				Polyvac E982 с ФЭУ
	СО 121	СО27	СО 02	СО 05	СО 121
Si	3,0	2,0	1,4	1,5	3,09
Fe	1,1	3,9	3,7	6,0	4,85
Mn	—	2,4	0,93	4,4	—
Cu	1,7	2,2	—	—	1,16
Mg	3,8	5,8	5,3	4,3	3,98
Ni	4,5	—	—	—	1,90

2. **Лабусов В. А.** Многокристалльные сборки многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спецвыпуск. С. 13 – 17.
3. **Лабусов В. А.** Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 12 – 21.
4. **Лабусов В. А., Кайдалов С. А., Щербакова О. И., Коше-ров В. В.** Метрологическое обеспечение комплексов приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализаторами МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спецвыпуск. С. 40 – 46.
5. **Путьмаков А. Н., Попов В. И., Лабусов В. А., Борисов А. В.** Новые возможности модернизированных спектральных приборов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спецвыпуск. С. 26 – 28.
6. **Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петрович Д. В. и др.** Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 103 – 111. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-103-111
7. **Панкратов С. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Ващенко П. В.** Автоматическая градуировка спектрометров с анализаторами МАЭС по длинам волн (профилирование) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 128 – 134.
8. **Шаталов И. Г., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Панкратов С. В.** Автоматическое профилирование многоканальных спектрометров с анализаторами МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 74 – 77.
9. **Панкратов С. В., Лабусов В. А.** Оценка содержания элементов при автоматическом качественном анализе вещества с использованием функции кросс-корреляции / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 132 – 138. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-132-138
10. **Панкратов С. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А.** Качественный элементный анализ вещества с использованием функции кросс-корреляции / Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 1. С. 33 – 40.
11. **Ращенко В. В.** Спектроаналитические генераторы «Шаровая молния». Модернизация и расширение ассортимента приборов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 127 – 128. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-127-129
12. **Сарычева Н. А.** Метрологическая оценка результатов спектрального анализа углеродистой стали, выполненного на вакуумных атомно-эмиссионных спектрометрах Polyvac E980 и Polyvac E983 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 75 – 79.
13. **Бабин С. А., Селюнин Д. О., Лабусов В. А.** Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекто-

- ров БЛПП-2000 и БЛПП-4000 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 96 – 102. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-96-102
14. **Бабин С. А., Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Дзюба А. А.** Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 108 – 113.
 15. **Селюнин Д. О., Бабин С. А., Лабусов В. А.** Высокоскоростные анализаторы МАЭС с интерфейсом Gigabit Ethernet / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 39 – 43.
 16. ГОСТ 7727–81. Сплавы алюминиевые. Методы спектрального анализа. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. — 13 с.
 7. **Pankratov S. V., Labusov V. A., Neklyudov O. A., Vashchenko P. V.** Automatic Wavelength Calibration of the Spectrometers with MAES Analyzers (Profiling) / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. P. 128 – 134 [in Russian].
 8. **Shatalov I. G., Labusov V. A., Neklyudov O. A., Pankratov S. V.** Automatic profiling of multichannel spectrometers with MAES analyzers / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 74 – 77 [in Russian].
 9. **Pankratov S. V., Labusov V. A.** Evaluation of the Element Content in an Automatic Qualitative Analysis of Substances Using a Cross-Correlation Function / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 132 – 138 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-132-138
 10. **Pankratov S. V., Labusov V. A., Neklyudov O. A.** Qualitative elemental analysis using a crosscorrelation function / *Analit. Kontrol'.* 2013. Vol. 17. N 1. P. 33 – 40 [in Russian].
 11. **Rashchenko V. V.** Spectroanalytical Generators “Sharovaya Molniya”: Upgrading and Diversification / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 127 – 128. [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-127-129
 12. **Sarycheva N. A.** Metrological Evaluation of the Results of Spectral Analysis of Carbon Steel Performed on Polivac E980 and E983 Atomic Emission Vacuum Spectrometers with a MAES Analyzer and a Sharovaya Molniya 250 Generators / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. P. 75 – 79 [in Russian].
 13. **Babin S. A., Selyunin D. O., Labusov V. A.** High-Speed Multichannel MAES Analyzers Based on BLPP-2000 and BLPP-4000 Photodetector Arrays / *Inorg. Mater.* 2020. Vol. 56. N 14. P. 1431 – 1435. DOI: 10.1134/S0020168520140022
 14. **Babin S. A., Labusov V. A., Selyunin D. O., Dzyuba A. A.** BLPP-2000 Array Based High-Speed Multichannel Analyzers of Atomic Emission Spectra / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. P. 108 – 113 [in Russian].
 15. **Selyunin D. O., Babin S. A., Labusov V. A.** High-speed MAES analyzers with Gigabit Ethernet interface / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. P. II. P. 39 – 43 [in Russian].
 16. Interstate Standard GOST 7727–81. Aluminium alloys. Methods of spectral analysis. — Moscow: IPK Izd. Standartov, 2002. — 13 p. [in Russian].

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-77-82>

СРАВНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ УСТАНОВКИ С ДУГОВЫМ ДВУХСТРУЙНЫМ АРГОНОВЫМ ПЛАЗМОТРОНОМ И КОМПЛЕКСА «ГРАНД-ПОТОК» ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

© Алексей Сергеевич Шавекин*, Светлана Борисовна Заякина, Сергей Михайлович Жмодик

Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 3;

*e-mail: shavekin@igm.nsc.ru

*Статья поступила 9 октября 2021 г. Поступила после доработки 7 ноября 2021 г.
Принята к публикации 24 ноября 2021 г.*

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектра позволяет определять редкоземельные элементы (РЗЭ) в геологических образцах путем прямого анализа твердых проб без длительной пробоподготовки. На примере анализа образца редкоземельной руды Томторского ниобий-редкоземельного месторождения сравнили аналитические возможности установки «Гранд-Поток» и двухструйного дугового плазматрона (ДДП) в сочетании со спектрографом ДФС-458С, оснащенный многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС). Показано, что более высокая температура плазмы ДДП (~7500 К) по сравнению с плазмой дугового разряда (~5500 К) и смещение диапазона регистрации спектра ДФС-458С в более длинноволновую область (280 – 245 нм) обеспечили возможность определения РЗЭ по большему числу аналитических линий с более низкими пределами обнаружения. Правильность результатов определения РЗЭ, полученных с использованием ДДП, подтверждена сравнением с данными анализа методом ИСП-МС.

Ключевые слова: редкоземельные элементы; атомно-эмиссионный спектральный анализ; двухструйный дуговой плазматрон; многоканальные спектрометры; анализатор МАЭС.

COMPARISON OF THE ANALYTICAL CAPABILITIES OF A FACILITY WITH THE ARC DOUBLE-JET ARGON PLASMATRON AND A GRAND-POTOK COMPLEX IN DETERMINATION OF THE CONTENT OF RARE-EARTH ELEMENTS IN GEOLOGICAL SAMPLES BY ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY

© Aleksei S. Shavekin*, Svetlana B. Zayakina, Sergey M. Zhmodik

V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, 3, prosp. Akademika Koptuyuga, Novosibirsk, 630090, Russia;

*e-mail: shavekin@igm.nsc.ru

Received October 9, 2021. Revised November 7, 2021. Accepted November 24, 2021.

The method of atomic emission spectrometry with arc spectrum excitation provides determination of rare earth elements (REE) in geological samples by direct analysis of solid samples without a long-term preliminary sample preparation. Using the analysis of a rare-earth ore sample from the Tomtor niobium-rare-earth deposit as an example, we compared the analytical capabilities of a Grand Potok installation and a two-jet arc plasmatron (TJP) in combination with a DFS-458S spectrograph equipped with a multi-channel emission spectrum analyzer (MAES). It is shown that a higher temperature of the TJP plasma (~7500 K) compared to that of the arc discharge (~5500 K) and the shift in the recording range of a DFS-458S spectrum to longer wavelengths (280 – 245 nm) provided a more reliable determination of REE using a larger number of analytical lines with lower detection limits. The correctness of the results of REE determination was confirmed by comparison with the data obtained by the ICP-MS method.

Keywords: rare earth elements; atomic emission spectral analysis; two-jet arc plasmatron, multichannel spectrometers; MAES analyzer.

Введение

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) традиционно является одним из самых распространенных и надежных методов многоэлементного анализа образцов различной природы [1]. Несмотря на широкое распространение АЭС с индуктивно-связанной плазмой, представляют интерес варианты метода с другими источниками возбуждения спектров (ИВС), позволяющие проводить прямой анализ твердых проб без предварительной химической пробоподготовки [2], что сокращает время анализа и уменьшает внесимую систематическую погрешность.

Инструментальное определение редкоземельных элементов (РЗЭ) в геологических образцах является актуальной задачей [3 – 5]. Сложность и длительность химической пробоподготовки геологических образцов при определении РЗЭ, обусловленные прежде всего упорностью минералов-носителей РЗЭ [6], заставляют исследователей искать новые подходы, позволяющие повысить точность и экспрессность элементного анализа образцов руд и минералов [7 – 9].

Атомно-эмиссионная спектрометрия с аргоновым дуговым двухструйным плазмотроном (АЭС-ДДП) позволяет проводить анализ твердых проб в виде мелкодисперсных порошков [10]. Возможности АЭС-ДДП для определения элементного состава различных геологических образцов показаны во многих работах [11 – 13], однако практически не исследованы возможности метода для определения РЗЭ. Пределы обнаружения РЗЭ зависят от выбранной аналитической линии элемента и химического состава образца [10].

Цель работы заключалась в сравнении аналитических возможностей двух вариантов метода АЭС — с возбуждением спектра в дуге постоянного тока (установка «Гранд-Поток») и в плазме дугового двухструйного плазмотрона — применительно к определению РЗЭ в геологических образцах.

Экспериментальная часть

Оборудование. Исследования выполнены с использованием атомно-эмиссионного комплекса «Гранд-Поток» («ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск) [14], предназначенного для экспресс-определения состава порошковых проб природного и промышленного происхождения. Комплекс включает в себя установку «Поток», спектрометр «Гранд», оснащенный многоканальным анализатором МАЭС [15], и вспомогательное оборудование для введения пробы в дуговой разряд. Возбуждение спектра образца в установке «Гранд-Поток» происходит методом просыпки-вдувания. Через вертикальную трубку образец, находя-

щийся в порошкообразном состоянии, поступает в электрическую дугу (сила тока — 20 А), возникающую между графитовыми электродами на воздухе.

Вторая установка состоит из аргонового дугового двухструйного плазмотрона и спектрографа ДФС-458С [16 – 19], на котором установлен многоканальный анализатор атомно-эмиссионных спектров (МАЭС), разработанный и изготовленный компанией «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск). Исследуемая проба представляет собой мелкодисперсный порошок с крупностью частиц не более 0,074 – 0,076 мм, который вводят в плазменный поток между струями плазмы. Масса навески составляла 30 мг, время полной экспозиции — 6,5 с, время базовой экспозиции — 100 мс.

Для управления прибором, обработки спектров и статистической обработки результатов анализа использовали программное обеспечение «Атом» («ВМК-Оптоэлектроника») [20].

Образец руды был параллельно проанализирован методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) после сплавления с пероксидом натрия Na_2O_2 (по методике, описанной в работе [21]) с использованием масс-спектрометра высокого разрешения ELEMENT (Finnigan MAT, Германия) в соответствии с методикой, описанной в работе [7].

Объект исследования. Анализировали образец руды ТМ-96, отобранный на участке Буранный Томторского ниобий-редкоземельного месторождения [22], минеральный состав руд которого включает более 80 минералов: оксиды (пирохлор, гетит, гематит, рутил, ильменорутит), фосфаты (монацит, минералы группы крандаллита, фтор-апатит, ксенотим), карбонаты (сидерит), сульфиды (пирит, галенит, сфалерит, халькопирит), силикаты (каолинит, гидрослюда) [23, 24]. При этом основу руд составляют гетит, монацит и минералы группы крандаллита, пирохлор, оксиды титана.

Для построения градуировочных графиков использовали отраслевой стандартный образец ОСО 250–91 (НФС-23, руда редкоземельная, ВИМС, Россия). Из-за высоких содержаний РЗЭ в стандартном образце (табл. 1) во избежание эффекта самопоглощения аналитического сигнала СО разбавляли спектрально чистым графитовым порошком (ГП) (осч, ГОСТ 23463–79) в 5 раз, затем при приготовлении серии образцов сравнения полученную смесь последовательно разбавляли ГП в 3, 9 и 27 раз (см. табл. 1). Образец руды Томторского месторождения разбавляли графитовым порошком в 3 раза.

Обсуждение результатов

Для определения РЗЭ были выбраны наиболее интенсивные аналитические линии с учетом возможных наложений линий других элементов. В табл. 2 приведены примеры наложения на аналитические линии Ce линий других элементов [25].

Надежность определения повышается при применении нескольких аналитических линий, поэтому для повышения точности результатов анализа был использован подход, реализованный в работе [12].

При анализе с использованием установки «Гранд-Поток» была выбрана область регистрации спектра 180 – 350 нм, поскольку в длинно-

волновой области имеет место наложение молекулярных полос CN, NO, NH и др. на аналитические линии.

При определении РЗЭ с использованием ДДП в спектрограф ДФС-458С установили дифракционную решетку 1200 мм⁻¹, что позволило регистрировать спектры в диапазоне от 280 до 545 нм, где находятся наиболее интенсивные аналитические линии.

В табл. 3 приведены характеристики градуировочных графиков — углы наклона и минимальные достоверно определяемые содержания элемента для наиболее интенсивных аналитических линий.

Пределы обнаружения РЗЭ с использованием ДДП ниже, чем в случае установки «Гранд-Поток». Более высокая температура аргоновой плазмы в ДДП (~7500 К) по сравнению с плазмой дугового разряда установки «Поток» (~5500 К) [26] увеличивает интенсивность аналитических линий и позволяет использовать ли-

Таблица 1. Содержания РЗЭ (ppm) в исходном стандартном образце 250–91 и образцах сравнения

Table 1. The content of REE (ppm) in the initial certified reference material and calibration samples

Элемент	Стандартный образец	Градуировочные образцы			
		1/5	1/5/3	1/5/9	1/5/27
La	54 700	10 940	3647	1216	405
Ce	108 100	21 620	7207	2402	801
Pr	11 500	2300	767	256	85
Nd	36 700	7340	2447	816	272
Sm	4400	880	293	98	33
Eu	1230	246	82	27	9
Gd	2600	520	173	58	19
Dy	1700	340	113	38	13
Ho	300	60	20	7	2
Er	660	132	44	15	5

Таблица 2. Примеры наложения линий других элементов на аналитические линии Ce

Table 2. Examples of line interferences between analytical lines of Ce and other elements

Аналитическая линия Ce, нм	Относительная интенсивность	Мешающие линии, нм
299,087	II 250	
299,564	II 320	Ti II 299,5643, Fe I 299,5676
305,198	II 200	W I 305,1925
306,301	II 680	Th II 306,3028
327,225	II 990	Th I 327,2259

Таблица 3. Характеристики градуировочных графиков для определения РЗЭ по наиболее интенсивным аналитическим линиям

Table 3. Characteristics of the calibration curves for determination of REE by the most intense analytical lines

Определяемый элемент	«Гранд-Поток»			ДДП		
	Длина волны, нм	Угол наклона градуировочного графика α, град.	C _{min} , ppm	Длина волны, нм	Угол наклона градуировочного графика α, град.	C _{min} , ppm
La	310,459	40,9	26	326,567	45,7	9,3
Ce	321,894	40,4	54	321,894	44,3	13
Pr	317,231	42,2	58	424,101	45,4	4,6
Nd	330,0148	41,3	19	391,1169	45,4	8,2
Sm	336,5863	42,5	3	340,8676	43,9	1,6
Eu	268,566	42,0	5	420,505	45,7	0,1
Gd	302,760	39,8	5,8	343,999	44,8	1,3
Tb	328,504	41,8	0,64	351,386	45,0	0,27
Dy	339,3568	40,5	2,1	357,624	44,5	0,56
Ho	303,869	45,4	1,5	406,509	46,6	0,3
Er	322,3305	41,6	1,6	400,797	46,4	0,57
Yb	289,138	38,9	0,14	369,419	43,6	0,09

нии с более высокими энергиями возбуждения. Кроме того, аргоновая плазма свободна от молекулярных полос CN, NO, NH, что также повышает надежность результатов.

Для определения каждого редкоземельного элемента использовали несколько (от 3 до 12) аналитических линий. В табл. 4 приведены результаты определения Се в образце ТМ-96 с использованием ДДП по 12 аналитическим линиям. Для каждой линии проводили 3 независимых измерения. Из табл. 4, видно, что использование нескольких аналитических линий вместо одной позволяет уменьшить абсолютную погрешность определения.

Таким образом, более высокие температурные характеристики плазмы ДДП, возбуждение спектра в аргоновой среде [27] и его регистрация в более широком диапазоне позволяют выбрать большее количество аналитических линий, что повышает точность и надежность полученных результатов.

Средние содержания РЗЭ, рассчитанные по нескольким аналитическим линиям, которые была получены с использованием ДДП, сопоставили с результатами определения РЗЭ методом

ИСП-МС [27]. Рассчитанные значения критерия Стьюдента для большинства РЗЭ меньше табличного значения, что говорит о незначительном различии результатов, полученных двумя методами (табл. 5).

Заключение

Таким образом, оценены аналитические возможности двух установок — «Гранд-Поток» и дугового двухструйного плазмотрона в сочетании со спектрографом ДФС-458 с МАЭС — для определения РЗЭ в геологических образцах на примере образца редкоземельной руды ТМ-96 из Томторского ниобий-редкоземельного месторождения.

Более высокая температура плазмы ДДП и диапазон регистрации спектра 280 – 545 нм, свободный от наложения молекулярных полос CN, NO, NH, позволяют определять РЗЭ с более низкими пределами обнаружения по большему числу аналитических линий, чем при использовании установки «Гранд-Поток».

При анализе образца арбитражным методом (ИСП-МС) не было выявлено значимых расхож-

Таблица 4. Содержания Се в образце ТМ-96, полученные с использованием ДДП по разным аналитическим линиям ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 4. Се contents in ТМ-96 sample obtained using TJP by different analytical lines ($n = 3$; $P = 0.95$)

Аналитическая линия, нм	Содержание, ppm	Аналитическая линия, нм	Содержание, ppm
Се 320,171	22885 ± 709	Се 404,076	22156 ± 576
Се 321,894	22040 ± 749	Се 408,122	23552 ± 471
Се 356,080	23100 ± 485	Се 414,500	22918 ± 504
Се 365,585	22781 ± 478	Се 424,868	22972 ± 413
Се 394,215	22092 ± 508	Се 456,236	22107 ± 531
Се 394,275	22869 ± 480	Се 462,816	22263 ± 712
Среднее	22690 ± 494		

Таблица 5. Содержания РЗЭ, полученные методами ДДП-АЭС и ИСП-МС

Table 5. Average REE contents obtained by TJP and ICP-MS

Элемент	ИСП-МС	ДДП-АЭС (количество аналитических линий)	Значение критерия Стьюдента	
			$t_{\text{расч}}$	$t_{\text{табл}}$
La	10800 ± 1620	10823 ± 500 (10)	0,10	2,26
Ce	22800 ± 3420	22690 ± 500 (12)	0,74	2,23
Pr	2300 ± 345	2233 ± 100 (9)	1,99	2,31
Nd	8000 ± 1200	8320 ± 600 (11)	1,33	2,23
Sm	2700 ± 405	2450 ± 300 (5)	1,96	2,78
Eu	1000 ± 150	1260 ± 300 (4)	1,49	3,18
Gd	3500 ± 525	3833 ± 300 (8)	2,36	2,37
Dy	3000 ± 450	2658 ± 400 (4)	2,61	3,18
Ho	510 ± 77	411 ± 100 (3)	4,07	4,30
Er	980 ± 145	986 ± 330 (3)	0,03	4,30

дений полученных результатов с данными метода ДДП-АЭС.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного проекта Института геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН при поддержке РНФ № 18-17-00120 с использованием оборудования «ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН».

Благодарности

Авторы выражают огромную благодарность к. г.-м. н. Е. В. Лазаревой, к. г.-м. н. И. Н. Мягкой и Б. Ю. Сарыг-оол за консультации и ценные замечания при работе над данной статьей.

ЛИТЕРАТУРА

- Аношин Г. Н., Заякина С. Б., Путьмаков А. Н. Атомно-эмиссионный спектральный анализ и науки о Земле / «Химический анализ в геологии и геохимии» // Под ред. Г. Н. Аношина. — Новосибирск: Гео, 2016. С. 235 – 244.
- Заякина С. Б., Аношин Г. Н. Дуговой двухструйный плазматрон в аналитической спектрометрии. — Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2013. — 261 с.
- Николаева И. В., Палесский С. В., Карпов А. В. Сравнение ИСП-МС анализа геологических образцов в варианте растворов и лазерной абляции стекол / Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330. № 5. С. 26 – 34. DOI: 10.18799/24131830/2019/5/263
- Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B., et al. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review / J. Anal. At. Spectrom. 2011. Vol. 26. N 12. P. 2373 – 2390. DOI: 10.1039/C1JA10140D
- Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact / Geosci. Front. 2019. Vol. 10. N 4. P. 1285 – 1303. DOI: 10.1016/j.gsf.2018.12.005
- Горбатенко А. А., Ревина Е. И. Инструментальные методы определения редкоземельных элементов (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 4. С. 7 – 19.
- Жерноклеева К. В., Барановская В. Б. Анализ чистых скандия, иттрия и их оксидов методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 11. С. 20 – 26.
- Карандашев В. К., Жерноклеева К. В., Барановская В. Б. и др. Анализ высокочистых материалов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. С. 17 – 30.
- Карандашев В. К., Жерноклеева К. В., Барановская В. Б. и др. Определение примесей тугоплавких металлов в редкоземельных металлах и их соединениях / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 4. С. 383 – 392.
- Дзюба А. А., Лабузов В. А., Васильева И. Е. и др. Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических пробах / Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 1. С. 6 – 15. DOI: 10.15826/analitika.2017.21.1.001
- Путьмаков А. Н., Попов В. И., Лабузов В. А. и др. Новые возможности модернизированных спектральных приборов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спецвыпуск. С. 26 – 28.
- Заксас Н. П., Верякин А. Ф., Лабузов В. А. Возможности двухструйной дуговой плазмы для прямого анализа проб разной природы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 86 – 88.
- Yudelevich I. G., Cherevko A. S., Engelsht V. S., et al. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples / Spectrochim. Acta, Part B. 1984. Vol. 39. N 6. P. 777 – 785. DOI: 10.1016/0584-8547(84)80086-5
- Заксас Н. П., Шелпакова И. Р., Герасимов В. Г. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазматроне / Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 3. С. 254 – 260.
- Черевко А. С., Сысо А. И. Использование многоэлементного атомно-эмиссионного спектрографического анализа природных объектов в эколого-агрохимических исследованиях / Агрохимия. 2010. № 11. С. 70 – 79.
- Павлычева Н. К. Спектральные приборы с неклассическими дифракционными решетками. — Казань: Изд. КГТУ, 2003. С. 197.
- Павлычева Н. К. Оптические схемы дифракционных спектральных приборов: новые технологии — новые возможности / Материалы V Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, 2004. <http://www.vmk.ru/website/vmk/upload/custom/files/2004-V-symposium.pdf> (дата обращения 06.11.2021).
- Пат. РФ 55525. Герасимов В. А., Лабузов В. А., Саушкин М. С. (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск). Двухструйный дуговой плазматрон для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Опубл. 10.08.2006.
- Пат. РФ 2298889. Герасимов В. А., Лабузов В. А., Саушкин М. С. (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск). Двухструйный дуговой плазматрон для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Опубл. 10.05.2007.
- Гаранин А. А., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др. Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 103 – 111. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-103-111
- Сарыг-оол Б. Ю., Букреева Л. Н., Мягкая И. Н. и др. Влияние химической пробоподготовки на определение высоких содержаний редкоземельных и высокозарядных элементов в геологических образцах методами ИСП-АЭС и ИСП-МС (на примере пород и руд месторождения «Томтор») / Журн. СФУ. Химия. 2020. Т. 13. № 4. С. 593 – 605. DOI: 10.17516/1998-2836-0208
- Лазарева Е. В., Жмодик С. М., Добрецов Н. Л. и др. Главные рудообразующие минералы аномально богатых руд месторождения Томтор (Арктическая Сибирь) / Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 6. С. 1080 – 1115. DOI: 10.15372/GIG20150603
- Коноплев А. Д., Толстов А. В., Васильев А. Т. и др. Особенности локализации редкометалльного оруденения на месторождении Томтор. Редкометалльно-урановое рудообразование в осадочных породах. — М.: Наука, 1995. С. 223 – 241.
- Минерогения кор выветривания карбонатитов. Методическое руководство / Под ред. Н. В. Межеловского. — М.: Геокарт, ГеоС, 2011. — 308 с.
- Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М., Шрейдер Е. Я. Таблица спектральных линий. — М.: Наука, 1977. — 798 с.
- Шавекин А. С., Купцов А. В., Заякина С. Б., Аношин Г. Н. Сравнение результатов сцинтилляционного анализа полученных с использованием установки «Поток» и дугового двухструйного плазматрона «Факел» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. 2. С. 97 – 100.
- Шавекин А. С., Заякина С. Б., Сарыг-оол Б. Ю. и др. Определение рудных содержаний редкоземельных элементов в геологических образцах методом атомно-эмиссионной

спектрометрии с дуговым двухструйным плазматроном / Журн. СФУ. Химия. 2021. Т. 14. № 1. С. 59 – 71.
DOI: 10.17516/1998-2836-0216

REFERENCES

- Anoshin G. N., Zayakina S. B., Put'makov A. N. Atomic-emission spectral analysis and earth science / Chemical analysis in geology and geochemistry / Anoshin G. N., Ed. — Novosibirsk: GEO, 2016. P. 235 – 244 [in Russian].
- Zayakina S. B., Anoshin G. N. Two-jet arc plasmatron in analytical spectrometry. — Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2013. — 261 p. [in Russian].
- Nikolaeva I. V., Palesskiy S. V., Karpov A. V. Analysis of geological samples: comparison of solution ICP-MS and fused glasses LA-ICP-MS techniques / Bull. Tomsk Polytech. univ. Geo assets engin. 2019. Vol. 330. N 5. P. 26 – 34.
DOI: 10.18799/24131830/2019/5/263
- Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B., et al. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review / J. Anal. At. Spectrom. 2011. Vol. 26. N 12. P. 2373 – 2390.
DOI: 10.1039/C1JA10140D
- Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact / Geosci. Front. 2019. Vol. 10. N 4. P. 1285 – 1303.
DOI: 10.1016/j.gsf.2018.12.005
- Gorbatenko A. A., Revina E. I. Instrumental methods for determining rare-earth elements (review) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 4. P. 7 – 19 [in Russian].
- Zherokleyeva K. V., Baranovskaya V. B. Analysis of pure scandium, yttrium and their oxides with atomic-emission spectrometry with inductive-bound plasma and mass spectrometry with inductively coupled plasma / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. N 11. P. 20 – 26 [in Russian].
- Karadashev V. K., Zherokleyeva K. V., Baranovskaya V. B., et al. Analysis of high purity materials by mass spectrometry with inductively coupled plasma (review) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. P. 17 – 30 [in Russian].
- Karadashev V. K., Zherokleyeva K. V., Baranovskaya V. B., et al. Determination of admixtures of high-melting metals in rare earth metals and their compounds / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 4. P. 340 – 348.
DOI: 10.1134/S1061934812040107
- Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasil'eva I. E., et al. Analytical capabilities of "Grand-Potok" spectral system for the scintillation determination of gold and silver in geological samples / Analit. Kontrol'. 2017. Vol. 21. N 1. P. 6 – 15 [in Russian].
DOI: 10.15826/analitika.2017.21.1.001
- Put'makov A. N., Popov V. I., Labusov V. A., et al. New possibilities of modernized spectral instruments / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special Issue. P. 26 – 28 [in Russian].
- Zaksas N. P., Veryaskin A. F., Labusov V. A. Possibilities of a two-jet arc plasma for the analysis of direct samples of different nature / Zav. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 86 – 88 [in Russian].
- Yudelevich I. G., Cherevko A. S., Engelsht V. S., et al. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples / Spectrochim. Acta. Part B. 1984. Vol. 39. N 6. P. 777 – 785. DOI: 10.1016/0584-8547(84)80086-5
- Zaksas N. P., Shelpakova I. R., Gerasimov V. G. Determination of trace elements in different powdered samples by atomic emission spectrometry with spectral excitation in a two-jet arc plasmatron / J. Anal. Chem. 2004. Vol. 59. N 3. P. 222 – 228.
DOI: 10.1023/B:JANC.0000018963.03529.e0
- Cherevko A. S., Syso A. I. Multielement atomic emission spectrographic analysis of natural objects in environmental and agrochemical research / Agrokimiya. 2010. Vol. 11. P. 70 – 79 [in Russian].
- Pavlycheva N. K. Spectral devices with non-classical diffraction gratings. — Kazan: Izd. KG TU, 2003. P. 197 [in Russian].
- Pavlycheva N. K. Optical schemes of diffraction spectral devices: new technologies, new possibilities / Proc. of the V Int. Symp. "Application of MAES analyzers in industry". Novosibirsk, 2004. <http://www.vmk.ru/website/vmk/upload/custom/files/2004-V-symposium.pdf> (accessed November 6, 2021) [in Russian].
- RF Pat. No. 55525. Gerasimov V. A., Labusov V. A., Sayushkin M. S. (LLC "IMK-Optoelectronics", Novosibirsk). Two-jet arc plasmatron for atomic emission spectral analysis. Publ. 10.08.2006 [in Russian].
- RF Pat. No. 2298889. Gerasimov V. A., Labusov V. A., Sayushkin M. S. (LLC VMK-Optoelectronics, Novosibirsk). Two-jet arc plasmatron for atomic emission spectral analysis. Publ. 10.05.2007 [in Russian].
- Garanin A. A., Neklyudov O. A., Petrochlenko D. V., et al. «Atom» software for atomic spectral analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part. II. P. 103 – 111 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-103-111
- Saryg-ool B. Yu., Bukreeva L. N., Myagkaya I. N., et al. Influence of sample digestion on the determination of high contents of rare-earth and high field strength elements in geological samples by ICP-AES and ICP-MS (case study of the Tomtor deposit) / J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2020. Vol. 13. N 4. P. 593 – 605. DOI: 10.17516/1998-2836-0208
- Lazareva E. V., Zhmodik S. M., Tolstov A. V., et al. Main minerals of abnormally high-grade ores of the Tomtor deposit (Arctic Siberia) / Rus. Geol. Geophys. 2015. Vol. 56. N 6. P. 844 – 873. DOI: 10.1016/j.rgg.2015.05.003
- Konoplev A. D., Tolstov A. V., Vasilyev A. T., et al. Features of the localization of reductional mineralization at the Tomtor deposit. Redqueto-uranium ore formation in sedimentary rocks. — Moscow: Nauka, 1995. P. 223 – 241 [in Russian].
- Minerage core weathering carbonatites: a handbook / N. V. Mezhelevskiy, Ed. — Moscow: Geokart, Geos, 2011. P. 30 [in Russian].
- Zaidel' A. N., Prof'ofev V. K., Raisky S. M., Shreider E. Ya. Tables of spectral lines. — Moscow: Nauka, 1977. — 798 p. [in Russian].
- Shavekin A. S., Kuptsov A. V., Zayakina S. B., et al. Comparison of the results of scintillation atomic emission analysis obtained on spectral system "Potok" and a two-jet arc plasmatron "Fakel" / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 2. Part II. P. 97 – 100 [in Russian].
- Shavekin A. S., Zayakina S. B., Saryg-ool B. Yu., et al. Determination of ore contents of rare earth elements in geological samples by atomic emission spectrometry with arc two-jet plasmatron / J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2020. Vol. 13. N 4. P. 59 – 71 [in Russian]. DOI: 10.17516/1998-2836-0216

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-83-88>

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ КОНТРОЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО АТОМИЗАТОРА ПО СИГНАЛАМ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

© **Никита Анатольевич Колосов^{1,2}, Светлана Сергеевна Болдова^{1,2},
Владимир Александрович Лабусов^{1,2,3*}**

¹ Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 1.

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 1, к. 100;

*e-mail: labusov@vmk.ru

³ Новосибирский государственный технический университет, Россия, 630073, г. Новосибирск, просп. К. Маркса, д. 20.

*Статья поступила 9 октября 2021 г. Поступила после доработки 11 ноября 2021 г.
Принята к публикации 24 ноября 2021 г.*

Существующая в настоящее время система контроля температуры электротермического атомизатора (ЭТА), применяющегося в атомно-абсорбционном спектрометре для одновременного многоэлементного анализа, при всех своих достоинствах неспособна обеспечить высокие характеристики результатов анализа при утрате актуальности калибровки встроенного оптического пирометра, которая обусловлена естественными процессами износа графитовых кювет в ходе их эксплуатации. Контроль работоспособности ЭТА с помощью внешнего калиброванного пирометра трудоемок. Целесообразно использовать для такого контроля зависимость температуры от времени появления атомных паров элементов. Исследована возможность контроля температуры графитовых кювет в электротермическом атомизаторе атомно-абсорбционного спектрометра с источником непрерывного спектра по зависимости сигналов поглощения элементов от времени. Правильность калибровки проверяли путем регистрации сигналов поглощения пробы, содержащей химические элементы различной летучести, и последующей оценки момента времени и соответствующей ему температуры появления атомных паров элементов. В результате получены температуры появления атомных паров Al, Cd, In, Mn, Ni, Pb и V, лежащие в диапазоне 640 – 1940 °С. При изменении скорости нагрева более чем в 3 раза температура появления паров для выбранных элементов изменяется менее чем на 5 %. Посредством изменения калибровки встроенного оптического пирометра моделировали ситуацию утраты актуальности калибровки с износом графитовой кюветы. Показано смещение графика корреляции между реальной и измеренной температурой появления паров элементов при некорректной калибровке пирометра обратной связи. Представленный в работе метод может использоваться для проверки правильности калибровки встроенного пирометра, а также для определения необходимости замены графитовой кюветы, исчерпавшей свой ресурс.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия; электротермический атомизатор; атомный пар; многоэлементный анализ; оптическая пирометрия; излучательная способность; графитовая кювета.

ESTIMATION OF THE POSSIBILITY OF CONTROLLING THE TEMPERATURE OF AN ELECTROTHERMAL ATOMIZER BY THE SIGNALS OF THE ELEMENT ABSORPTION

© **Nikita A. Kolosov^{1,2}, Svetlana S. Boldova^{1,2}, Vladimir A. Labusov^{1,2,3*}**

¹ Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 1, prosp. Akademika Koptyuga, Novosibirsk, 630090, Russia.

² VMK-Optoelektronika, 1 – 100, prosp. Akademika Koptyuga, Novosibirsk, 630090, Russia; *e-mail: labusov@vmk.ru

³ Novosibirsk State Technical University, 20, prosp. K. Marksa, Novosibirsk, 630073, Russia.

Received October 9, 2021. Revised November 11, 2021. Accepted November 24, 2021.

The current system of the temperature control for the electrothermal atomizer (ETA) used in atomic absorption spectrometers for simultaneous multielement analysis, is unable to provide high characteristics of the analysis when the calibration of the built-in optical pyrometer becomes irrelevant due to the natural wear of graphite cells upon operation. As the control of the ETA efficiency using an external calibrated pyrometer is laborious, it is advisable to use the dependence of temperature on the time of appearance of atomic vapors of elements. We have studied the possibility of controlling the temperature of graphite cells

in the electrothermal atomizer of a multielement atomic absorption spectrometer with a continuous spectrum source by the time dependence of absorption signals of chemical elements. The correctness of the calibration was checked by recording the absorption signals of a sample containing chemical elements of different volatility with subsequent evaluation of the time and the corresponding temperature of the appearance of atomic vapors of the elements. The obtained temperatures of the appearance of atomic vapors of Al, Cd, In, Mn, Ni, Pb and V ranged within 640 – 1940°C. When the heating rate is changed by a factor of more than 3, the vapor appearance temperature for the selected elements differs by less than 5%. Using a deliberate change in the calibration of the built-in optical pyrometer, we have simulated a situation in which the relevance of the calibration was lost, e.g., due to the wear of a graphite cell. The experiment revealed a shift of the correlation graph between the actual and measured temperatures of the appearance of vapors of elements in the case of incorrect calibration of the feedback pyrometer in the coordinates “Real temperatures” — “Measured temperatures.” The method presented in the study can be used to check the correctness of the calibration of the built-in pyrometer and to determine the necessity of replacing a worn graphite cell.

Keywords: atomic absorption spectrometry; electrothermal atomizer; atomic vapor; multielement analysis; optical pyrometry; emissivity; graphite furnace.

Введение

В настоящее время активно развивается метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией для одновременного многоэлементного анализа [1 – 5]. Контроль нагрева электротермического атомизатора (ЭТА) в атомно-абсорбционных спектрометрах с источником непрерывного спектра зачастую осуществляется посредством регистрации теплового излучения графитовой кюветы [6] оптическим пирометром на основе InGaAs PIN-фотодиода (спектральный диапазон — 900 – 1700 нм), включенным в систему обратной связи (ОС). Пирометр измеряет температуру в диапазоне 400 – 3000 °С со скоростью 1000 измерений/с. Стабилизация температуры в режиме нагрева выше 400 °С осуществляется с помощью пропорционально-интегрального регулятора в микропроцессоре платы управления ЭТА с подбором коэффициентов для исключения перерегулирования.

Высокое быстродействие пирометра ОС позволяет добиться плавного и точного выхода на заданную температуру при высоких скоростях ее нарастания (до 8000 °С/с). При этом необходима калибровка пирометра с использованием дополнительных измерителей температуры, например, стационарного энергетического пирометра «Термоконт-ТН5С1М» [7], что сопряжено с рядом трудностей и неудобств, возникающих в процессе его монтажа и настройки. На основании результатов этой калибровки устанавливается функциональная зависимость температуры графитовой кюветы атомизатора от сигнала АЦП пирометра ОС, которая аппроксимируется полиномом 5-й степени (его коэффициенты записываются в плату пирометра). Откалиброванный пирометр ОС выдает в плату управления значения температуры.

Однако с течением времени калибровка может стать неактуальной, например, из-за изменения излучательной способности [8, 9] графитовой кюветы в процессе ее износа. В результате

возникает несоответствие реальных и заданных температур нагрева, что может приводить к ухудшению характеристик результатов атомно-абсорбционного анализа. Это делает актуальной задачу контроля температуры графитовой кюветы путем регистрации и анализа сигналов поглощения химических элементов.

Известно, что химические элементы обладают разной летучестью [10], в связи с этим представляется целесообразным использовать зависимость температуры от времени появления атомных паров ряда элементов для контроля нагрева графитовой кюветы.

Сравнив одновременно зарегистрированные сигналы поглощения элементов и температуры кюветы с зависимостями при первоначальной калибровке, можно сделать вывод о необходимости перекалибровки пирометра ОС или замены кюветы.

Цель данной работы — исследование возможности контроля температуры графитовых кювет в электротермическом атомизаторе атомно-абсорбционного спектрометра с источником непрерывного спектра путем анализа зависимости сигналов поглощения химических элементов от времени.

Экспериментальная часть

Экспериментальная установка представляет собой прототип малогабаритного атомно-абсорбционного спектрометра с источником непрерывного спектра и электротермическим атомизатором [11]. На рис. 1 представлена ее блок-схема.

Основными функциональными узлами установки являются: источник излучения — дейтериевая лампа Hamamatsu X2D2; электротермический атомизатор с графитовой кюветой продольного нагрева; источник питания атомизатора; спектрометр «Колибри-2» с рабочим спектральным диапазоном 190 – 360 нм и разрешением 0,1 нм [12]. Управление установкой осуществляется ПО «Атом 3. 3» [13]. В установке исполь-

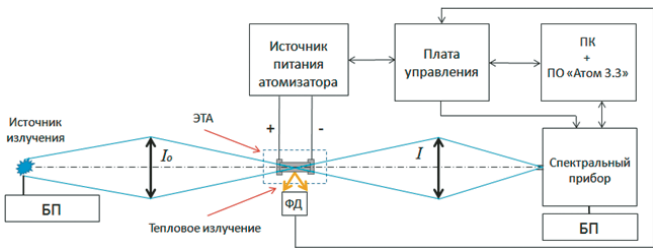


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки
Fig. 1. Block diagram of the experimental setup

зуются графитовые кюветы с нанесенным пиро-литическим покрытием, которые нагреваются до 50 – 2700 °С за счет пропускания через них электрического тока. Управление нагревом осуществляется посредством широтно-импульсной модуляции (ШИМ) напряжения на графитовой кювете с обратной связью по температуре, для измерения которой используется встроенный пирометр ОС. Для защиты графита от окисления при высоких температурах внешняя и внутренняя стенки кюветы обдуваются высокочистым аргоном.

Быстрый нагрев графитовой кюветы по заданной температурной программе обеспечивает атомизацию исследуемого образца, т.е. его перевод в состояние атомного пара, способного селективно поглощать излучение источника непрерывного спектра на длинах волн, соответствующих резонансным переходам атомов из основного в возбужденное энергетическое состояние.

Выбор химических элементов. Выбор Al, Cd, In, Mn, Ni, Pb, Pd, V в качестве элементов, использующихся в контрольной пробе, обусловлен тем, что их оптимальные температуры атомизации, а следовательно, и температуры появления атомных паров, лежат в широком диапазоне [10, 14]. Кроме того, их наиболее чувствительные аналитические линии не испытывают спектральных наложений при регистрации с использованием спектрометра «Колибри-2» [15].

Концентрация всех элементов в пробе одинакова и составляет 2 мг/л.

Описание эксперимента и методика обработки результатов. В ходе работы использовали два вида калибровки пирометра ОС: стандартную (корректную) калибровку пирометра ОС на кювету, утратившую металлический блеск пиро-литического покрытия в результате небольшого числа отжигов («калибровочная» кювета), и ту же калибровку, смещенную на постоянное значение температуры (некорректную). Смещение задавали путем изменения значения свободного члена в полиноме 5-й степени. Подобное изменение может имитировать механическое смещение пирометра ОС относительно объекта измерения, уменьшение входной апертуры системы регистрации, а также возможную деградацию фоточув-

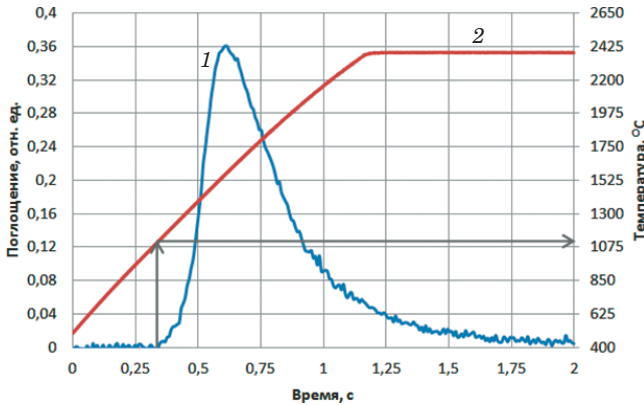


Рис. 2. Зависимости поглощения Mn (1) и температуры (2) от времени
Fig. 2. Graphs of Mn (I) absorption and temperature versus time (2)

ствительного элемента. Во всех этих случаях уменьшается освещенность фоточувствительного элемента и, как следствие, происходит занижение измеренных температур относительно реальных. Однако поскольку нашей целью является демонстрация работы представленного метода контроля, смещение сделано в сторону увеличения измеряемых пирометром ОС температур, чтобы избежать возможного перегрева и разрушения кюветы.

На протяжении всего эксперимента использовали «калибровочную» кювету, что позволяет говорить о высокой точности соответствия заданных параметров нагрева реальным. Температурно-временная программа нагрева кюветы приведена в табл. 1.

Для построения температурных зависимостей необходимо определить момент начала появления атомных паров и соответствующую ему температуру, зарегистрированную пирометром ОС, для всех выбранных элементов. Эти параметры определяли из графиков зависимости сигналов поглощения и температуры от времени. Пример для марганца приведен на рис. 2 (стрелками показан способ получения температуры по-

Таблица 1. Температурно-временная программа нагрева кюветы

Table 1. Temperature-time program of heating the graphite furnace

Этап	Заданная температура, °С	Время, с	Скорость нагрева, °С/с	Продувка внутреннего объема кюветы аргоном
Сушка	90	60	26	+
Пиролиз	500	30	200	+
Атомизация	2400	2	1500	–
Чистка	2500	2(1) × 1	3000	+
Охлаждение	—	15	—	+

явления атомных паров). Полученные значения температуры считаются постоянными и не должны существенно меняться при изменении параметров нагрева атомизатора.

Обсуждение результатов

В табл. 2 приведены времена появления атомных паров и соответствующие температуры (средние значения для трех измерений), зарегистрированные пирометром ОС при его корректной калибровке, для всех элементов контрольной пробы при разных скоростях нагрева атомизатора.

Скорость нагрева кюветы задавали путем установки значения ШИМ. В процессе нагрева

происходит разрядка конденсаторов, а значит, и снижение скорости нагрева. Поэтому в табл. 2 указана скорость нагрева в начальный момент нарастания температуры (0 с на рис. 2).

Указанные в табл. 2 температуры появления паров назовем реальными температурами, так как они получены при корректной калибровке пирометра. Поскольку желательно, чтобы температура появления атомных паров была инвариантна относительно скорости нагрева атомизатора, исключим из дальнейших расчетов элементы, для которых значения ОСКО T_{cp} превышает 5 %. Таким элементом является палладий, при этом его исключение не приведет к уменьшению диа-

Таблица 2. Время появления атомных паров и соответствующие температуры при корректной калибровке пирометра ОС

Table 2. Time of appearance of atomic vapors and the corresponding temperatures for correct calibration of the feedback pyrometer

Химический элемент	Скорость нагрева u , °C/с	Время появления атомных паров t , с ($n = 3$)	Температура появления атомных паров T , °C ($n = 3$)	Средняя температура появления атомных паров T_{cp} , °C	ОСКО T_{cp} , %
Al	1600	0,848	1671	1661	1,6
	2900	0,44	1645		
	4500	0,272	1636		
	6000	0,208	1693		
Cd	1600	0,08	631	641	2,8
	2900	0,04	621		
	4500	0,032	654		
	6000	0,024	658		
In	1600	0,432	1133	1101	2,0
	2900	0,216	1093		
	4500	0,136	1097		
	6000	0,096	1081		
Mn	1600	0,48	1197	1194	1,5
	2900	0,264	1214		
	4500	0,16	1193		
	6000	0,112	1170		
Ni	1600	0,712	1502	1474	2,0
	2900	0,352	1433		
	4500	0,232	1480		
	6000	0,168	1479		
Pb	1600	0,24	870	914	3,6
	2900	0,144	908		
	4500	0,096	933		
	6000	0,072	945		
Pd	1600	0,688	1470	1395	5,7
	2900	0,36	1452		
	4500	0,2	1353		
	6000	0,136	1304		
V	1600	1,176	2043	1939	4,4
	2900	0,584	1974		
	4500	0,336	1877		
	6000	0,24	1860		

пазона контролируемых температур и образованию существенных разрывов в графиках.

Аналогичным образом получены средние температуры появления атомных паров элементов при некорректной калибровке пирометра ОС. Изменение свободного члена калибровочного полинома позволило добиться завышения результатов измерения пирометра ОС примерно на 130 °C во всем диапазоне температур.

На рис. 3 по оси X отложены значения измеренных температур появления паров элементов, полученные при корректной (1) и некорректной (2) калибровке пирометра ОС, а по оси Y — реальные температуры. Данные графики построены по усредненным значениям температур появления атомных паров элементов для четырех скоростей нагрева атомизатора с приведением соответствующих доверительных интервалов. На рис. 4 представлены аналогичные графики корреляции для конкретных скоростей нагрева. Ввиду того, что ОСКО температур появления атомных паров для фиксированного значения скорости нагрева не превышает 1 %, на графиках не приведены доверительные интервалы. Видно, что в данном случае зависимости имеют существенно более нелинейный характер, что усложняет их анализ.

При корректной калибровке пирометра ОС значения реальной и измеренной $T_{\text{ср}}$ для калибровочной кюветы совпадают. При использовании некорректной калибровки график смещается.

По величине и характеру смещения кривых можно говорить о необходимости выполнить перекалибровку пирометра ОС.

Заключение

Таким образом, оценена возможность контроля калибровки пирометра ОС по температурам

появления атомных паров химических элементов с различной летучестью. В качестве таких элементов выбраны Al, Cd, In, Mn, Ni, Pb, V, появление атомных паров которых происходит в диапазоне 640 – 1940 °C. Установлено, что при изменении скорости нагрева более чем в 3 раза температура появления паров для выбранных элементов изменяется менее чем на 5 %. Показано смещение графика корреляции между реальной и измеренной температурой появления паров элементов при некорректной калибровке пирометра обратной связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Harnly J. M. Multielement atomic absorption with a continuum source / Anal. Chem. 1986. Vol. 58. N 8. P. 933A – 943A. DOI: 10.1021/ac00121a003

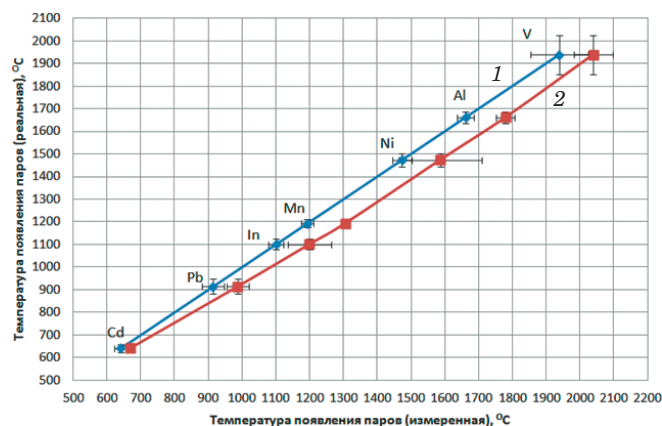


Рис. 3. График корреляции между реальной и измеренной температурой появления паров элементов при корректной (1) и некорректной (2) калибровке пирометра ОС

Fig. 3. Correlation between the actual and measured temperatures of the appearance of vapors of elements at correct (1) and incorrect (2) calibration of the feedback pyrometer

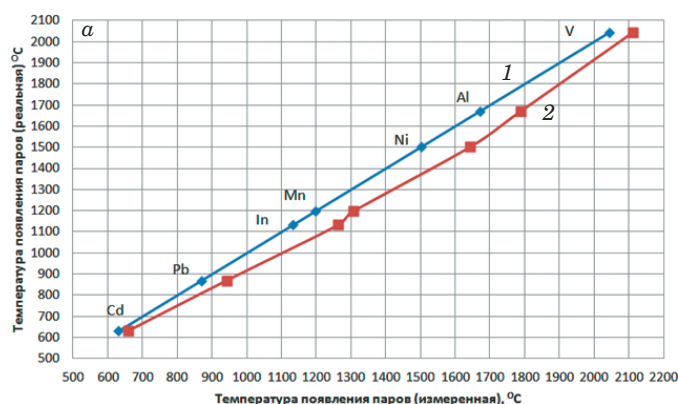


Рис. 4. График корреляции между реальной и измеренной температурой появления паров элементов при корректной (1) и некорректной (2) калибровке пирометра ОС для разных значений скорости нагрева атомизатора (°C/с): а — 1600; б — 4500

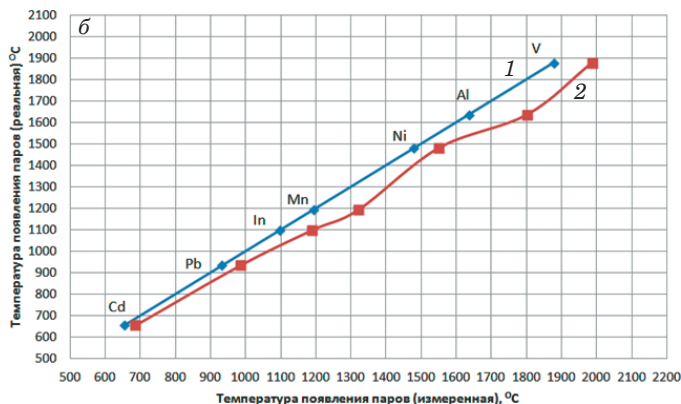


Fig. 4. Correlation between the actual and measured temperatures of the appearance of vapors of elements at correct (1) and incorrect (2) calibration of the feedback pyrometer at a different rate of heating the atomizer (°C/sec): a — 1600; b — 4500

2. **Harnly J. M.** Instrumentation for simultaneous multielement atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization / *Anal. Bioanal. Chem.* 1996. Vol. 355. N 5 – 6. P. 501 – 509. DOI: 10.1007/s0021663550501
3. **Кацков Д. А.** Введение в многоэлементный атомно-абсорбционный анализ / *Аналитика и контроль*. 2018. Т. 22. № 4. С. 350 – 442. DOI: 10.15826/analitika.2018.22.4.001
4. **Кацков Д. А.** Одновременное определение элементов в атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 1. Ч. I. С. 5 – 17. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-5-17
5. **Лабусов В. А., Болдова С. С., Селюнин Д. О. и др.** Атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения для одновременного многоэлементного анализа / *Аналитика и контроль*. 2018. Т. 22. № 4. С. 451 – 457. DOI: 10.15826/analitika.2018.22.4.003
6. **Lundgren G., Lundmark L., Johansson G.** Temperature controlled heating of the graphite tube atomizer in flameless atomic absorption spectrometry / *Anal. Chem.* 1974. Vol. 46. N 8. P. 1028 – 1031. DOI: 10.1021/ac60344a025
7. **Фрунзе А. В., Фрунзе А. А.** Новые пирометры ТЕРМО-КОНТ для измерения температуры металлов на основе фотодиодных приемников / *Датчики и системы*. 2014. № 3. С. 59 – 61.
8. **Магунов А. Н.** Спектральная пирометрия. — М.: Физматлит, 2012.
9. **Магунов А. Н.** Измерение температуры объектов с неизвестной излучательной способностью методом спектральной пирометрии / *Научное приборостроение*. 2010. Т. 20. № 3. С. 22 – 26.
10. **Пупышев А. А.** Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М.: Техносфера, 2009. — 784 с.
11. **Болдова С. С., Лабусов В. А., Кацков Д. А. и др.** Атомно-абсорбционный спектрометр «Колибри-ААС» для одновременного многоэлементного анализа / *Аналитика и контроль*. 2018. Т. 22. № 4. С. 443 – 450. DOI: 10.15826/analitika.2018.22.4.002
12. **Зарубин И. А.** Возможности малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном спектральном анализе / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 114 – 117. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-114-117
13. **Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др.** Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 1 – 2. С. 103 – 111. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-103-111
14. **Welz B., Sperling M.** Atomic Absorption Spectrometry. 3rd ed. — Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1999. — 941 p. DOI: 10.1002/9783527611690
15. **Welz B., Becker-Ross H. Florek S., Heitmann U.** High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry. — Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2005. — 296 p.

REFERENCES

1. **Harnly J. M.** Multielement atomic absorption with a continuum source / *Anal. Chem.* 1986. Vol. 58. N 8. P. 933A – 943A. DOI: 10.1021/ac00121a003
2. **Harnly J. M.** Instrumentation for simultaneous multielement atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization / *Anal. Bioanal. Chem.* 1996. Vol. 355. N 5 – 6. P. 501 – 509. DOI: 10.1007/s0021663550501
3. **Katskov D. A.** An introduction to multi-element atomic-absorption analysis / *Analit. Kontrol'.* 2018. Vol. 22. N 4. P. 350 – 442 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2018.22.4.001
4. **Katskov D. A.** Simultaneous multi-element determination in electrothermal atomic-absorption spectrometry with electrothermal atomization / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2019. Vol. 85. N 1. Part I. P. 5 – 17 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-5-17
5. **Labusov V. A., Boldova S. S., Selyunin D. O., et al.** High-resolution atomic absorption spectrometer for the simultaneous multielement analysis / *Analit. Kontrol'.* 2018. Vol. 22. N 4. P. 451 – 457 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2018.22.4.003
6. **Lundgren G., Lundmark L., Johansson G.** Temperature controlled heating of the graphite tube atomizer in flameless atomic absorption spectrometry / *Anal. Chem.* 1974. Vol. 46. N 8. P. 1028 – 1031. DOI: 10.1021/ac60344a025
7. **Frunze A. V., Frunze A. A.** New pyrometers TERMOKONT for measuring the temperature of metals based on photodiodes / *Datch. Sist.* 2014. N 3. P. 59 – 61 [in Russian].
8. **Magunov A. N.** Spectral pyrometry. — Moscow: Fizmatlit, 2012. — 248 p. [in Russian].
9. **Magunov A. N.** Temperature measurement of objects with unknown emissivity using a technique of spectral pyrometry / *Nauch. Pribor.* 2010. Vol. 20. N 3. P. 22 – 26 [in Russian].
10. **Pupyshev A. A.** Atomic Absorption Spectral Analysis. — Moscow: Tekhnosfera, 2009. — 784 p. [in Russian].
11. **Boldova S. S., Labusov V. A., Katskov D. A., et al.** “Kolibri-AAS” atomic absorption spectrometer for the simultaneous multielement analysis / *Analit. Kontrol'.* 2018. Vol. 22. N 4. P. 443 – 450 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2018.22.4.002
12. **Zarubin I. A.** Capabilities of a Compact Kolibri-2 Spectrometer in Atomic Emission Spectral Analysis / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 114 – 117 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-114-117
13. **Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrochenko D. V., et al.** «Atom» software for atomic spectral analysis / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2019. Vol. 85. N 1 – 2. P. 103 – 111 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-103-111
14. **Welz B., Sperling M.** Atomic Absorption Spectrometry. 3rd ed. — Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1999. — 941 p. DOI: 10.1002/9783527611690
15. **Welz B., Becker-Ross H. Florek S., Heitmann U.** High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry. — Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2005. — 296 p.