

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН

Институт автоматики и электрометрии СО РАН

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

Материалы V международного симпозиума  
«Применение анализаторов МАЭС в промышленности».

Новосибирск, Академгородок, август 2004 г.





**Программа устных докладов V международного симпозиума  
«Применение анализаторов МАЭС в промышленности»**

**17 августа**

14.00. Открытие.

14.15-15.00. В.И.Попов (ООО "ВМК Оптоэлектроника", Новосибирск)

**Оборудование для атомно-эмиссионного спектрального анализа – одно из основных направлений деятельности ООО «ВМК Оптоэлектроника» (стр. 5)**

15.00-15.30. Д.Г.Лисиенко, М.А.Домбровская, В.Ю.Кара-Ушанов (УГТУ, Екатеринбург).

**Опыт работы курсов повышения квалификации в области атомно-эмиссионного спектрального анализа (стр. 9)**

*15.30-15.50. Кофе-брейк*

15.50-16.20. В.Г.Гаранин, О.А.Неклюдов (ООО "ВМК Оптоэлектроника", Новосибирск)

**Современное программное обеспечение для проведения АЭС анализа (стр. 12)**

16.20-16.50. С.Б. Заякина, А.Н.Путьмаков.Г.Н. Аношин (ИНХ им.А.В.Николаева СО РАН, ООО "ВМК Оптоэлектроника", ОИГиГ им. ак. Трофимука СО РАН, Новосибирск)

**Результаты модернизации дифракционного спектрографа ДФС–458С (стр. 14)**

*Обсуждение докладов*

**18 августа**

10.00-10.20. Н.К. Павлычева (КГТУ, Казань)

**Оптические схемы дифракционных спектральных приборов: новые технологии – новые возможности (стр. 24)**

10.20-10.40. В.А. Лабусов, А.В. Михайлов, А.Н. Путьмаков А.В. Бехтерев (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск)

**Новый многоканальный спектрометр ВМК (стр. 35)**

10.40-11.00. Е.М. Мандрик, В.В. Ращенко, М.В.Видюк (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск)

**Генераторы возбуждения для спектрального анализа (стр. 37)**

*11.00-11.20. Кофе-брейк*

11.20-12.40. Дробышев А.И.(Санкт-Петербургский Государственный Университет).

**Применение МАЭС для атомно-эмиссионного спектрального определения свинца в крови (стр. 38)**

12.40-13.00. И. Б. Курбатова, М. Д. Лисиенко, Е. Ю. Петреева (ОАО "Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов")

**Разработка методики анализа платиноидиридиевых сплавов с использованием МАЭС (стр. 40)**

13.00-14.00. *Обед*

14.00-14.20. И. Б. Курбатова, М. Д. Лисиенко, Е. Ю. Петреева (ОАО "Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов")

**Разработка методики анализа платинородиевых сплавов с использованием МАЭС (стр. 41)**

14.20-14.40. Д.А. Сергиенко, С.А. Сафина (ОАО "Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов")

**Изготовление и аттестация Государственных стандартных образцов состава золота (стр. 43)**

14.40-15.00 Л.Н.Анкудинова, С.М.Анкудинов (ФГУП СХК, Северск, Томская обл.) **Сличительные испытания СОП-28 и СОП-37 на СХК с использованием МАЭС**

15.50-16.10. *Кофе-брейк*

16.10-16.30. В.И.Отмахов, З.И. Отмахова, Е.П.Абакумова, М.Ю.Вторущина, С.Вербицкая (Томский государственный университет)

**Методологические особенности создания эффективных методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов с применением МАЭС (стр. 44)**

16.30-16.50. О.А. Избаш, О.А. Байрачная, Т.В. Кобелевская (ФГУП «Московский завод по обработке специальных сплавов»)

**Опыт использования анализатора МАЭС при анализе драгоценных металлов и сплавов на их основе в индуктивно-связанной плазме (стр. 52)**

16.50-17.20. Т.П. Землянко, Т.Г. Ильюша, К.В. Подорожняк, Э.В. Сорокатый. (ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»)

**Аналитический контроль производства готовой продукции платины, палладия и золота с применением анализатора МАЭС (стр. 55)**

**Опыт внедрения анализаторов МАЭС в ЦЗЛ ОАО «Красцветмет» (стр. 59)**

*Обсуждение докладов*

**19 августа**

10.00-10.20. Г.И. Пешехонов (ЛНХ ОЗП УЛИР ОАО «АВТОВАЗ», Тольятти)

**Идеология программного обеспечения, созданного в соответствии с требованиями ГОСТ Р 5725 – 2002 по внутрилабораторному контролю качества определения содержания элементов атомно-эмиссионным спектральным методом на приборах с анализатором МАЭС (стр. 61)**

10.20-11.20. Дворкин В.И. (Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Ассоциация аналитических центров «Аналитика», Москва)

**Использование пакета прикладных программ «QCONTROL» для автоматизации внутрилабораторного контроля качества (стр. 70)**

11.40-12.30. Аладышкина Е. Б. (Ассоциация аналитических центров «Аналитика», Москва)

**Внедрение стандартов ГОСТ Р ИСО 5725-2002 в практику производственных аналитических лабораторий (стр. 74)**

**ГОСТ Р «Аналитический контроль. Основные термины и определения» - разработка, основное содержание, подготовка к изданию (стр. 76)**

*Обсуждение докладов*

*13.00-14.00. Обед*

14.00 – 14.30. И.П.Демин, С.В.Мазгалин, Е.И.Филинкова (ОАО "Уралэлектромедь")

**Определение примесей в селене на спектрометре МФС-8 с МАЭС и генератором "Везувий"  
Применение спектрометра МФС-8 с МАЭС и генератора "Везувий" для аттестации образцов серебра Лондонской биржи драгоценных металлов**

14.30 – 14.50. И.И.Шаповаленко (ОАО "ПЗЦМ", Касимов, Рязанская обл.)

**Применение МАЭС для проведения анализа аффинированных драгоценных металлов (стр. 79)**

14.50 – 15.10. Н.М.Золотарева, Е.В.Мещерякова, Ю.А.Онучина, Т.П.Петрова.  
(ОАО Уралхиммаш, Екатеринбург)

**Дифференцированное определение компонентов в рутиловом концентрате (стр. 84)**

15.10 – 15.30. А.Н.Путьмаков (ООО "ВМК Оптоэлектроника", Новосибирск)

**О расширении возможностей эмиссионного спектрального анализа и существующих ограничениях (стр. 86)**

*15.30-15.50. Кофе-брейк*

**15.50 - 18.00. Круглый стол. Обмен опытом по работе с анализатором МАЭС. Ответы на вопросы. Ведущие – А.Н.Путьмаков и В.Г.Гаранин**



## **Оборудование для атомно-эмиссионного анализа – основное направление деятельности ВМК-Оптоэлектроника**

В.И.Попов, ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

Дата регистрация ООО «ВМК-Оптоэлектроника» совпала с августовскими событиями в России 1991 года. История компании началась 19 лет назад. Началом деятельности можно считать 1985 год, когда группа инженеров нескольких институтов СО РАН предложила Президиуму разработать анализатор спектральной информации **МАСИ** на основе фотодиодной линейки и внедрить разработку на производство. Анализатор был ориентирован на решение научных задач. На волне перестройки в 1986 году Президиумом СО РАН был создан Временный Межинститутский Коллектив «ВМК-Спектр». Анализатор **МАСИ**, созданный в очень короткие сроки силами этого коллектива получил грамоту на выставке «Наука-88» уже 1988 году. Развитие и становление предприятия проходило в самые трудные времена для Российской науки и производства. Находясь в жесточайших финансовых условиях, отсутствия интереса со стороны науки, развала основных производств, резкого снижения покупательной активности промышленности, мы вынуждены были практически с нуля создать измерительный прибор, необходимый для производства, а также сформировать для него нишу на рынке научного оборудования.

### **Технологии**

Решения задачи атомно-эмиссионного анализа потребовало от нас использования высоких технологий. Имеющиеся на рынке Приборы с Зарядовой Связью (ПЗС) не позволяли и не позволяют в настоящее время получать качественной информации о спектре по причинам узкого динамического диапазона, наличия блюминга и неэффективности переноса заряда. Следствием этих эффектов являются искажения спектра в окрестности ярких линий и невозможности регистрировать слабые линии анализируемых элементов в непосредственной близости от линий основы.

Линейки фотодиодов фирмы «Ретикон» наиболее адекватно описывали форму спектральных линий, но их пороговые характеристики, влияющие на пределы обнаружения, нас не удовлетворяли по чувствительности.

Нами была разработана топология кристаллов фотодиодных линеек со встроенными усилителями сигналов (высота элемента до 1 мм и шагом структуры 12 мкм и 6 мкм). Проведены доработка технологии производства кристаллов с целью повышения чувствительности в УФ области вплоть до вакуумного ультрафиолета, уменьшение темновых токов фотоэлементов. Проведены специальные конструкторские доработки топологии кристаллов с целью уменьшения нечувствительных зон на краях. В специально созданном цехе, имеющем «чистую комнату» мы освоили технологии гибридной сборки кристаллов методом ультразвуковой сварки проводниками и посредством полиамидных шлейфов. Обладание техноло-

гией гибридной сборки позволило размещать кристаллы на заданной криволинейной поверхности с минимальными технологическими зазорами или вообще без зазоров.

При наличии оптических сигналов большой интенсивности требуется высокая скорость их оцифровки без ухудшения динамического диапазона, определяемого кристаллом. Для считывания, оцифровки, передачи информации в компьютер нами постоянно используются новейшие микросхемы. Первый анализатор МАСИ (1988 год) имел рекордные по тем временам параметры оцифровки 12 разрядов (4096) при 10 мкс на канал. Сегодня результат 16 разрядов (65535) при скорости оцифровки 1 мкс на канал.

Для передачи в компьютер нами был разработан последовательно-параллельный интерфейс (ППИ) позволявший передавать цифровые потоки из анализатора МАЭС в компьютер и обратно по одному кабелю со скоростью 10 Мбит в секунду. Анализатор МАЭС 2004 года связан с компьютером через Ethernet канал со скоростью обмена 100 Мбит в секунду.

### **Первые шаги**

Мы предложили предприятиям производить модернизацию имеющегося у них спектрального оборудования, где в качестве приемников применялись фотопластинки и ФЭУ. Для этого был создан анализатор МАЭС, адаптированный к известным типам спектрометров, применяемых для атомно-эмиссионного анализа. Особую благодарность мы испытываем к руководству НЗХК. Они первыми решились применить анализатор МАЭС для контроля продукции в столь серьезном производстве. Сотрудничество с НЗХК помогло создать математическое обеспечение АТОМ, адекватно производящее расчет концентраций и необходимую статистическую обработку результатов в соответствии руководящими документами. Основными нашими потребителями стали предприятия атомной, цветной металлургии и автомобилестроения. Некоторые предприятия произвели полную модернизацию всего парка спектрального оборудования. К сожалению, предприятия черной металлургии, машиностроения, геологоразведки до сих пор переживают тяжелые времена. Только в этом году мы заключили и выполнили первые контракты с предприятиями, относящимися к этим отраслям. Мы надеемся на дальнейшее расширение сотрудничества с ними. Явные преимущества модернизированных спектрометров определили темпы роста и расширение географии потребления этой продукции от Балтийского моря до Тихого океана и от Узбекистана до Северного ледовитого океана. Можно сделать вывод, что выбранная нами модель сотрудничества с предприятиями оказалась успешной.

### **Создание нового оборудования**

В процессе осуществления модернизации мы столкнулись с проблемой, что качество результатов зависит не только от стабильности приемника спектра, но и от стабильности генераторов, возбуждающих плазму. В основном на предприятиях используется генератор УГЭ-4, требующий к себе постоянного внимания инженерного персонала для обеспечения



стабильности в работе, так как стабильность разряда обеспечивается контролируемым поджигом с использованием тиратрона. Другие типы генераторов формируют неконтролируемый поджиг, используя воздушные разрядники. Это является основным источником нестабильности тока в разряде. Форма разряда обуславливается сложной и непонятной для аналитика ручной установкой радиоэлементов R, L, C. Мощность в искре определяется высоким напряжением на накопительной емкости, что определяет высокий уровень наводок при работе разрядников. Высокое напряжение определяет и большие габариты генераторов. В дуговом режиме применяются балластные реостаты, охлаждение которых создает значительный уровень шума в помещении и ограничивает величину тока в дуге, приводит к неэффективному расходованию электроэнергии.

Все перечисленные недостатки промышленных генераторов определили одно из направлений деятельности фирмы – создание мощных малогабаритных универсальных генераторов тока, построенных на современной полупроводниковой элементной базе, и принципах формирования импульсного тока. Около 80 генераторов «Везувий» и «Шаровая молния», созданных нами, в настоящее время успешно применяются на 49 предприятиях в России и за рубежом. Накопленный опыт работы с генераторами создал условия для дальнейшего их совершенствования.

Создание мощных генераторов тока, не использующих балластные сопротивления, позволило нам вплотную заняться разработкой двухструйного дугового плазмотрона и атомно-эмиссионного спектрометра с его применением (ДДП-спектрометра). Аналитическая ценность двухструйного дугового плазмотрона по сравнению с дуговым состоит в отсутствии матричных эффектов в анализе и влияния содержащихся в угольках примесей на результаты. Методическая обоснованность применения ДДП-спектрометра определяется значительным объемом научных трудов и практических методик анализа.

Реагируя на возрастающий интерес предприятий геологоразведки к методу просыпки, решено приступить к разработке электро-дуговой установки для поточного анализа порошковых проб. При разработке установки использовался опыт предшественников, а также замечания и пожелания Заказчиков.

Подъем производства в России привел к созданию новых предприятий и возрождению аналитических лабораторий на действующих предприятиях, не имевших ранее атомно-эмиссионных спектрометров. Возникла потребность в завершенных атомно-эмиссионных комплексах. Одним из важнейших узлов комплекса является оптический спектрометр высокого разрешения. Создание такого спектрометра и на его базе комплекса атомно-эмиссионного анализа вышло на первое место в целях ВМК-Оптоэлектроника в 2004 году.

### **Сервис и техническое обслуживание**

В процессе модернизации спектрометров специалисты компании одновременно производят техническое обслуживание и юстировку оптических узлов спектрометров, добиваются качественной работы всего модернизированного комплекса. Проводится инструктаж инже-

нерно-технического персонала по работе с программой АТОМ. Техническое обслуживание и ремонт оборудования облегчен тем, что он сводится к замене узлов. Ремонт этих узлов осуществляется на фирме.

В настоящее время насчитывается около 300 единиц нашего оборудования, установленного в России и за рубежом. На половине предприятий устройства функционируют в единственном экземпляре и сбой в их работе может привести к остановке производства. Даже в условиях надежности работы приборов это обязывает нас оперативно реагировать на любую их неисправность. В связи с этим мы открыли свои представительства в Москве и в Ульяновске, что позволило оперативно действовать в европейской части России.

### **Сертификация продукции**

Серьезность решаемых задач на предприятиях Минатома, аффилированных и других заводах потребовала от нас уделить особое внимание сертификации выпускаемого нами оборудования и лицензирования нашей деятельности. В 2001 году анализатор внесен в реестр измерительных приборов Госстандарта России. ВМК-Оптоэлектроника получило лицензию на изготовление и ремонт измерительной техники. В то же время необходимо было обеспечить должный уровень качества при серийном производстве продукции. В связи с этим проведена работа по приведению системы менеджмента качества применительно к нашему роду деятельности в соответствие требованиям ГОСТ Р ИСО 9001-2001.

Достигнутый уровень качества продукции позволил нам победить в нескольких конкурсах на поставку оборудования. В этом году мы заключили ряд фьючерсных договоров на поставку оборудования с предоплатой. Все это говорит об устойчивости положения нашего предприятия на рынке, что подтверждается постоянным ростом объема реализации продукции.

### **Заключение**

Важную роль в развитии ВМК-Оптоэлектроника является непосредственное участие сотрудников предприятий-потребителей нашей продукции, оказывающих огромную помощь своими замечаниями и предложениями.

Надеемся, что работа 5 Международного симпозиума «Применение анализаторов МА-ЭС в промышленности» даст нам дополнительный материал по совершенствованию программы АТОМ в рамках ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, а также послужит стимулом для дальнейшего развития и совершенствования нашей продукции.

## **Опыт работы курсов повышения квалификации в области атомно-эмиссионного спектрального анализа**

Д.Г.Лисиенко, М.А.Домбровская, В.Ю.Кара-Ушанов

Екатеринбург, УГТУ

В ГОУ "ВПО Уральский государственный технический университет - УПИ", начиная с 2001 г., на базе кафедры «Физико-химические методы анализа» физико-технического факультета функционируют курсы повышения квалификации инженерно-технических работников аналитических служб «Методы аналитической химии», один из модулей которых предполагает изучение Атомно-эмиссионного спектрального анализа (объем модуля - 72 ч). В связи с широким внедрением на предприятиях Уральского региона МАЭС ВМК Оптоэлектроника возникла потребность ориентации варианта модуля на подробное изучение особенностей регистрации спектров твердотельными детекторами. В сообщении рассмотрена структура этого модуля, состоящего из четырех основных блоков.

Общетеоретическая часть (28 ч), базирующаяся на анализе процессов, происходящих в плазме источников возбуждения, восстанавливает и углубляет знания слушателей о закономерностях формирования интенсивности спектральных линий, зависимости аналитического сигнала от условий анализа, концентрации определяемого компонента. Особое внимание уделено принципам подбора элемента сравнения и его линии. В этой части курса рассматриваются особенности, аналитические характеристики и области применения основных источников возбуждения атомно-эмиссионных спектров – пламен, дуговых, искровых, тлеющих и высокочастотных разрядов, дается обзор последних достижений в области создания новых источников.

Второй блок (8 ч) посвящен изучению принципов работы и конструктивных особенностей современных спектральных приборов, систем освещения щели и их настройке. Для демонстрации преимуществ МАЭС кратко рассматриваются также различные традиционные способы регистрации спектров.

Основной блок (28 ч) посвящен специальной подготовке слушателей в области регистрации спектров МАЭС и пользованию программой "АТОМ". В форме лекций (8 ч) рассматриваются структура и принципы работы комплекса МАЭС. Обсуждаются особенности градуировки устройства по длинам волн (профилирования) и контроля за ее состоянием. Значительное внимание уделено изучению алгоритмов поиска спектральной линии и ее границ, способов измерения интенсивности спектральной линии (амплитуда, интеграл, площадь), вариантов учета фонового сигнала и вклада мешающих линий. Приводятся рекомен-

дации по выбору способа формирования аналитического сигнала и критерии, позволяющие оценить его эффективность. Обсуждаются также алгоритмы описания градуировочных зависимостей, предлагаемые программой "АТОМ", статистические критерии для оценки сходимости измерений и качества выполненной градуировки. Практическое освоение МАЭС проводится в компьютерном классе, где в распоряжение каждого слушателя предоставляется ПЭВМ с программой "АТОМ". Вначале дается общий обзор программного обеспечения, рекомендуемых настроек отдельных окон, проводится подробное знакомство с режимами "АНАЛИЗ", "СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЛИНИИ". Затем на модельных файлах слушатели в индивидуальном порядке приобретают опыт выполнения профилирования, выбора аналитического сигнала, линий сравнения, способа построения градуировочного графика, выполнения качественного спектрального анализа, работы со спектрами, преобразования .dat файлов в текстовый формат, создания отчета о выполнении измерений. Лабораторные занятия проводятся на реальных установках, собранных благодаря спонсорской помощи ВМК Оптоэлектроника на основе спектрографов PGS-2 с генератором UBI-2 или с применением лазерного микроанализатора LMA-10. В ходе занятий обсуждаются вопросы выбора режимов измерения, контроля технического состояния устройства, первичного создания и последующего использования .dat-файлов, регистрации и отображения кривых выгорания, печати результатов анализа. Завершается цикл контрольным заданием, в котором слушателям предлагается для ранее зарегистрированных спектров стандартных образцов и проб (металлов и сплавов, геологических объектов, чистых веществ и т.д.) создать полную оболочку рабочего файла и обосновать выбор всех операционных условий программы "АТОМ".

Учитывая, что данные, содержащиеся в рабочие файлах, просто преобразуются в формат EXCEL и могут быть подвергнуты дальнейшей математической, статистической и графической обработке, учебным планом предусмотрен небольшой раздел, посвященный обсуждению возможностей компьютерной обработки данных в этой программной среде (регрессионный и дисперсионный анализ, создание графического материала), а также среде ACCESS (база данных).

Последний блок (8 ч) предусматривает знакомство слушателей курсов с новыми основополагающими документами в области метрологии аналитических измерений – ГОСТ Р ИСО 5725, МИ 2335, МИ 2336, ГОСТ Р 50779.42, изменениями в терминологии, введенными этими документами, алгоритмами аттестации методик выполнения измерений и контроля качества аналитической работы. В программной среде EXCEL поставлена практическая работа по обработке данных для оценки повторяемости, прецизионности, правильности измерений на основе применения образцов для аттестации.

По желанию слушателей организуются экскурсии в аналитические лаборатории предприятий и организаций г. Екатеринбурга, где они могут детально обсудить со специалистами конкретные интересующие их проблемы.

По окончании курсов слушателям выдается удостоверение установленного государством образца.

В виду сложности изучаемого материала и необходимости индивидуального подхода к каждому слушателю для занятий формируются относительно небольшие группы, оптимально по 5-8 человек. Оформление ведется в форме договора с МИПК УГТУ-УПИ по предварительной заявке предприятия. Занятия на курсах проводятся 2-3 раза в год во второй половине сентября, января и июня. К настоящему времени обучение прошли около 30 специалистов из:

- Центра кассовых операций и хранения ценностей Национального Банка Республики Казахстан (г. Алматы, Казахстан)
- ОАО «Уральская центральная лаборатория» (г. Екатеринбург)
- ОАО "Челябинский тракторный завод" (г. Челябинск)
- ОАО «Новосибирский завод химконцентратов» (г. Новосибирск)
- ОАО "Уралбурмаш" (г. Нижние Серьги)
- ОАО «Самарский металлургический завод» (г. Самара)
- ФГУП ГНЦ РФ Научно-исследовательский институт атомных реакторов (г. Димитровград)
- ОАО «Сафьяновская медь» (г. Реж)
- ОАО Красноярский алюминиевый завод (г. Красноярск)
- ОАО «Русский хром 1915» (г. Первоуральск)
- ОАО «Южноуральский завод радиокерамики» (г. Южноуральск)
- ОАО «АВИСМА» (г. Березники, Пермской обл.)
- ООО «Завод «РОТОР»» (г. Камышин, Волгоградской обл.)
- ОАО «Петропавловский завод тяжелого машиностроения» (г. Петропавловск, Казахстан)
- ОАО «Курганмашзавод» (г. Курган)
- ОАО «Казцинк» (г. Усть-Каменогорск, Казахстан)
- ГУ Уральский региональный центр судебной экспертизы МЮ РФ (г. Екатеринбург)
- ОАО «КуйбышевАзот» (г. Тольятти)
- ЗАО «Металлургический комплекс «Уралхиммаш» (г. Екатеринбург)

## Современное программное обеспечение для проведения АЭС анализа

В.Г.Гаранин, О.А.Неклюдов  
ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

Основным инструментом в спектральных лабораториях, использующих анализатор МАЭС, является программный пакет "Атом", работающий в среде Windows-2000/XP. Широкое распространение современной вычислительной техники приводит к постоянно совершенствованию требований к компьютерным программам – удобство в работе, надежность, универсальность в рамках поставленных задач, масштабируемость, возможность интеграции и обмена данными с распространенными программами.

Главные требования к программному пакету для проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа – возможность реализации любой необходимой методики анализа, полный цикл получения и статистической обработки результатов, независимость разных этапов обработки данных, гибкие варианты компактного и расширенного представления результатов, обязательный учет особенностей спектрального анализа, как в части регистрации спектров, так и в их обработке.

При создании программы АТОМ мы опирались на рекомендации опытных аналитиков-спектроскопистов и создали продукт, успешно решающий как технические задачи работы с МАЭС и первоначальной настройки спектрометров, так и задачи проведения спектральных анализов, начиная от регистрации спектров до выдачи отчета с передачей результатов в базу данных предприятия.

Поскольку алгоритмическая часть программы достигла необходимого оптимума, то основное внимание в настоящее время уделяется обеспечению методических требований и реализации дополнительных возможностей аналитической работы.

Так как анализатор МАЭС регистрирует спектр целиком, то многие операции в программе АТОМ основаны на опыте работы с фотопластинками. В частности, широко применяются различные механизмы визуализации спектров, спектральных линий, сопоставления и совмещения табличной и экспериментальной информации. Как и для аналитика-спектроскописта, основными элементами для программы являются спектр и спектральная линия. Множество сгруппированных в пробы спектров составляют один анализ, а множество линий дают детальную информацию по каждому спектру.

Применительно к количественному анализу спектральные линии определяются как:  
аналитические – для вычисления концентраций;  
линии сравнения – для учета возможных изменений при возбуждении спектров;

реперные – для контроля и коррекции возможных изменений длин волн.

Используя результаты, полученные для аналитических линий, программа, кроме выдачи отчета, позволяет решать ряд других задач, например:

определять марку/тип материала пробы в соответствии с заданными критериями;

использовать данные нормативов методик для контроля сходимости;

вычислять суммы концентраций заданных групп элементов;

расширять диапазон определяемых концентраций путем объединения нескольких линий;

определять и корректировать возможные влияния одних элементов на другие.

Соответственно назначению реальных проб, программа разделяет спектры/пробы на:

образцы сравнения, по которым можно построить градуировочный график;

рабочие пробы, для которых вычисляется концентрация;

контрольные образцы, для переградуировки в методе «постоянного графика»;

контрольные пробы, для учета «контрольного опыта» и/или смещения спектра;

спектры выгорания, для учета фракционного поступления элементов в разряд.

Правильное планирование и организация программы обеспечила разнообразие решаемых задач по работе с МАЭС, количественному и качественному анализам, автоматизации рутинных операций и использование различной справочной информации в анализе (базы данных по спектральным линиям, сплавам, нормативам, образцам сравнения).

Также успешно решены не менее важные задачи – учет времени поступления элементов в плазму разряда, учет контрольного опыта, статистического веса образцов сравнения, коэффициентов концентрирования и разбавления, автоматизированный учет наложений мешающих линий и многое другое.

Наряду с хорошо поддающимся автоматизации количественным анализом, в программе АТОМ реализован нелинейный алгоритм полуколичественного/качественного анализа проб неизвестного состава основанный на методе «появления линий». В программе реализованы автоматизированные операции по поиску «особенных» линий в спектрах для качественного анализа; отбор линий, расположенных рядом с текущей аналитической линией – мешающие линии; контроль формы особо чувствительных линий – определение основных компонентов.

Применение современных технологий программирования, многолетний опыт работы с предыдущей версией программы, а также учет многочисленных пожеланий по усовершенствованию программы позволили создать современный программный продукт «АТОМ 3.0», успешно решающий широкий круг спектроаналитических задач и всего за год уже получивший признание во многих лабораториях.

## Результаты модернизации дифракционного спектрографа ДФС –458

Заякина С.Б.<sup>1,3</sup>, Путьмаков А.Н.<sup>2</sup> Аношин Г.Н.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт неорганической Химии им.А.В.Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. Лаврентьева 3, sbz@che.nsk.su, [zayak@uiggm.nsc.ru](mailto:zayak@uiggm.nsc.ru)

<sup>2</sup>ООО «ВМК – Оптоэлектроника» 630090 Новосибирск, пр. ак.Лаврентьева

<sup>3</sup>Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии им.ак. Трофимука СО РАН, 630090 Новосибирск, пр.Коптюга 3, [anoshin@uiggm.nsc.ru](mailto:anoshin@uiggm.nsc.ru)

В настоящей работе применяется оригинальная автоматизированная установка, которая состоит из двухструйного плазматрона и двух дифракционных спектрографов ДФС-8 и ДФС – 458 [1-6]. Плазменный факел расположен на оптической оси этих спектрографов. На приборе ДФС – 458 мы работали в диапазоне длин волн 230-340 нм, применяли решетку 1800 шт/мм (дисперсия 0.48 нм/мм.). Освещение щели спектрографа однолинзовое,  $F=75$ ; регистрировали зону плазмы высотой 2 мм на расстоянии 4—6 мм выше слияния струй. Схема установки приведена на рис. 1

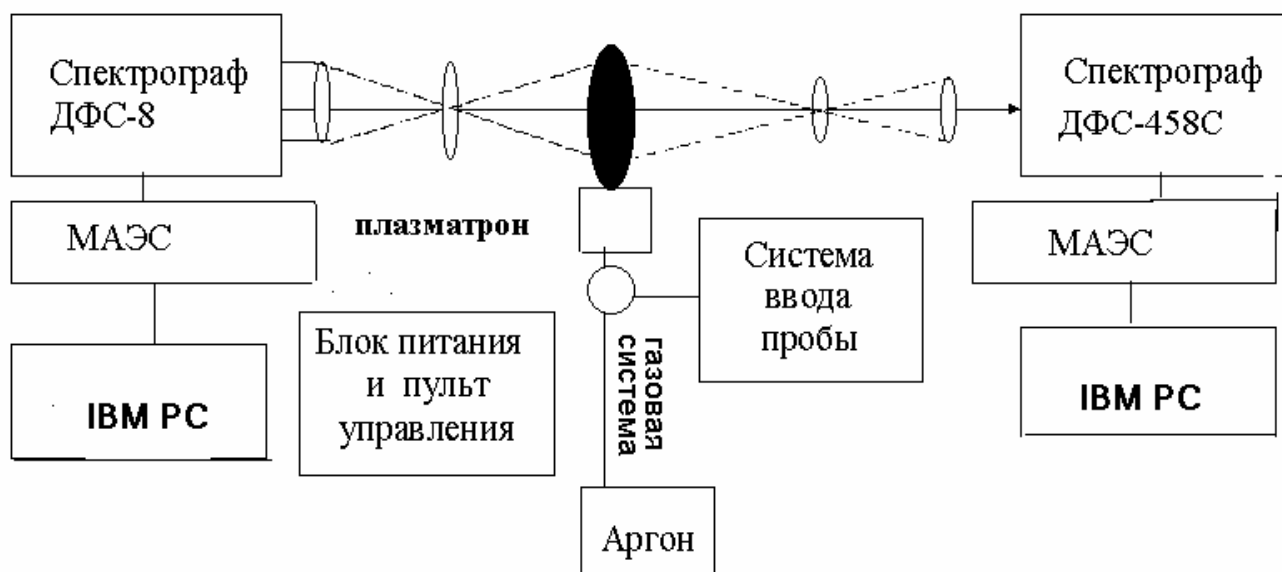


Рис.1 Схема установки

Применение двух спектрографов позволяет одновременно регистрировать разные участки спектра с различным разрешением, исключая наложения линий матричных элементов. Для регистрации спектров в кассетных частях спектрографов располагаются многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС), выпускаемые ООО «ВМК – Оптоэлектроника», г. Новосибирск. Прибор зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под №21013-01 (сертификат RU.C.27.003A.N 9760). Программный пакет “Атом” обеспечивает проведение атомно-эмиссионного анализа, выполняет обработку спектров,



расчет градуировочных графиков в любых координатах, всестороннюю статистическую обработку градуировочных графиков, результатов анализа и промежуточных экспериментальных данных. Программное обеспечение метода разработано ВМК «Оптоэлектроника».

В опубликованных ранее работах [1-10] мы показали широкие возможности этой установки как при геохимических исследованиях при определении благородных и платиновых металлов, так и при экологических исследованиях на примерах определения тяжелых металлов в почвах [4] и ртути в твердых углеродных сорбентах [11].

Из сравнения оптических характеристик отечественных спектрографов мы пришли к выводу, что наиболее удовлетворяет требованиям нашей установки дифракционный спектрограф ДФС - 458, выпускаемый Казанским оптико-механическим заводом. Как видно из таблицы 1, он обладает самой высокой светосилой и приемлемым разрешением. Для сравнения в таблице приведены данные для квантометра ДФС - 36, на котором осуществлен метод в Иркутске, в ГЕОХИ. Этот прибор уступает в светосиле в 3 раза, зато имеет существенно лучшее разрешение.

Таблица 1

Характеристики спектральных дифракционных спектрографов

Спектрограф	Относительное отверстие $A=d/f$	Обратная линейная дисперсия $d\lambda/dl$ (нм/мм)	Теоретическая разрешающая способность $R=A \cdot dl/d\lambda$	Величина $(d/f)^2$ (пропорциональна светосиле)
ДФС – 8 600 шт/мм	1 : 35	0,6	47600	$8,16 \cdot 10^{-4}$
PGS 2	1 : 28,5	0,74	47000	$1,23 \cdot 10^{-3}$
ДФС – 4 (1800 шт/мм)	1 : 20	0,55	72000	$2,5 \cdot 10^{-3}$
ДФС – 458 Решетка 900 шт/мм 460 – 700нм	1 : 16,5	1,04	58275	$3,6 \cdot 10^{-3}$
Решетка 1200 шт/мм 1 порядок 345 – 525нм 2 порядок 180-260 нм	1 : 16,5	0,78 0,39	104000 155000	$3,6 \cdot 10^{-3}$
Решетка 1800 шт/мм 230 – 350 нм	1 : 16,5	0,48	170000	$3,6 \cdot 10^{-3}$
ДФС – 36	1 : 30	0,27	120000	$1 \cdot 10^{-3}$

## Описание спектрографа ДФС 458С

Оптическая схема спектрографа в соответствии с рисунком 2 построена на основе вогнутых неклассических дифракционных решеток. В данном приборе применены три сменные нарезные вогнутые решетки с переменным шагом нарезки и криволинейным штрихом.

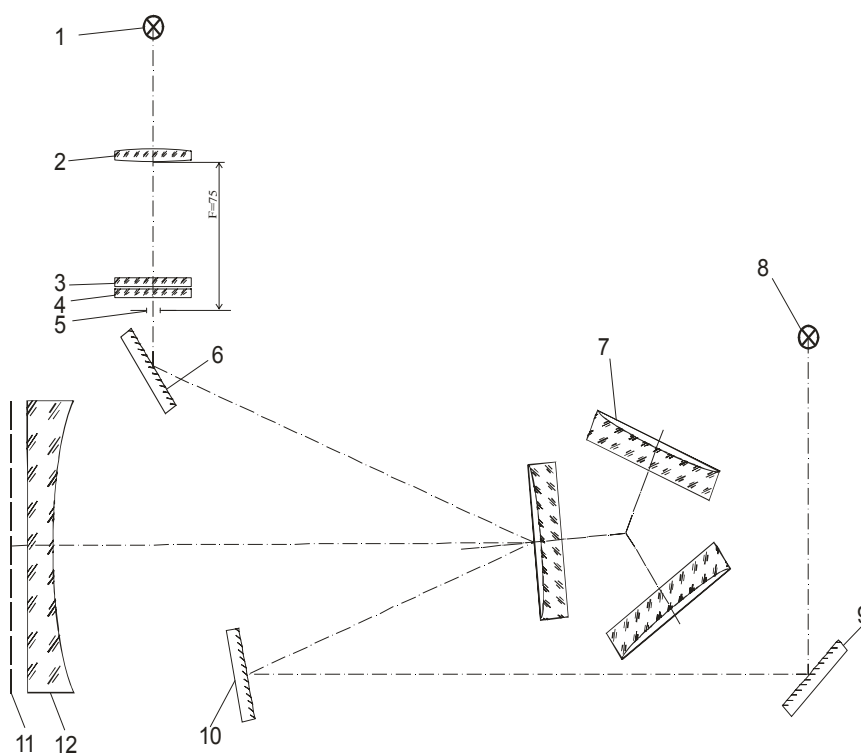


Рис.2 Оптическая схема спектрографа ДФС 458С ( пояснения в тексте)

Свет от источника излучения (1) через однолинзовый осветитель (2) попадает на входную щель (5) оптического блока и затем с помощью поворотного зеркала (6) направляется на дифракционную решетку (7). Положение соответствующей решетки на оптической оси регистрируется фотодатчиками (8), установленными на основании держателя решетки. Для компенсации остаточной дефокусировки применена коррекционная кварцевая линза (12).

После отражения от решетки монохроматические пучки попадают на коррекционную линзу (12), а после нее на фокальную плоскость (11). Для освещения входной щели оптического блока используются трехлинзовая или двухлинзовая конденсорные системы.

На рисунке 2 показана прямолинейная линейка МАЭС (11), которая установлена в фокальной плоскости линзы вместо фотопластинки.

### Модернизация спектрографа ДФС 458С

Коррекционная линза (12) поглощала некоторую часть интенсивности спектральных линий. Для того, чтобы устранить этот недостаток была проведена модернизация спектрографа, заключающаяся в том, что коррекционная линза была удалена и была изготовлена специальная фотодиодная линейка, элементы которой расположены по кругу Роланда в соответствии с рисунком 3. Как показали наши исследования, качество спектра улучшилось, а спектральный диапазон расширился и составил 190-370 нм.

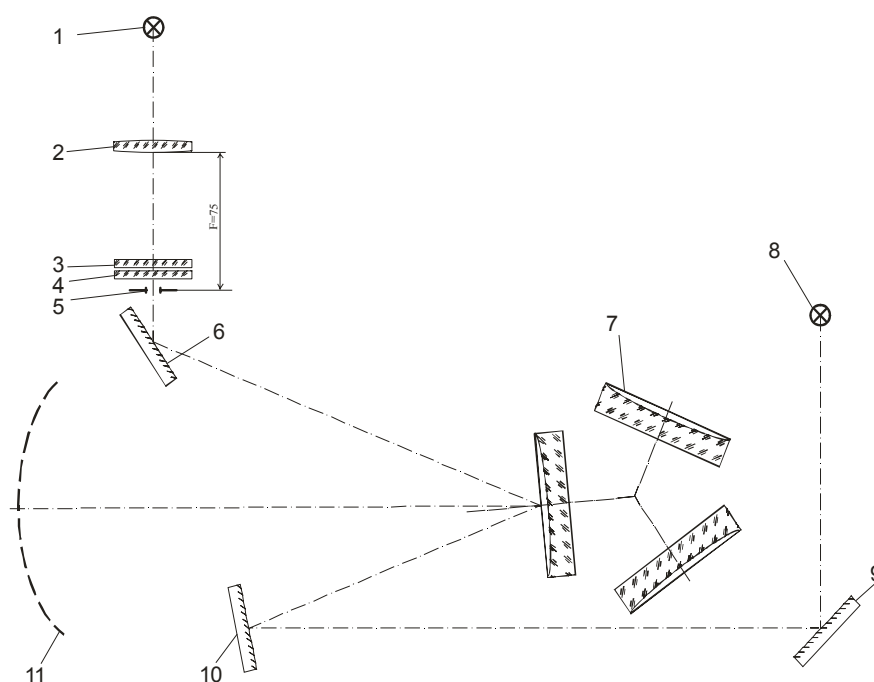


Рис.3 Оптическая схема ДФС 458 после модернизации

Для иллюстрации регистрировались спектры стандартного образца сог134, представляющего собой графитовый концентрат микропримесей благородных и платиновых металлов, концентрация которых составляла 1г/т (1 ppm). На рисунках 4 и 6 показаны спектры, регистрируемые соответственно первой и восьмой линейками до модернизации, а на рисунках 5 и 7 - спектры, регистрируемые первой и десятой линейками после модернизации. На рисунке 8 показан общий вид спектра после модернизации прибора.

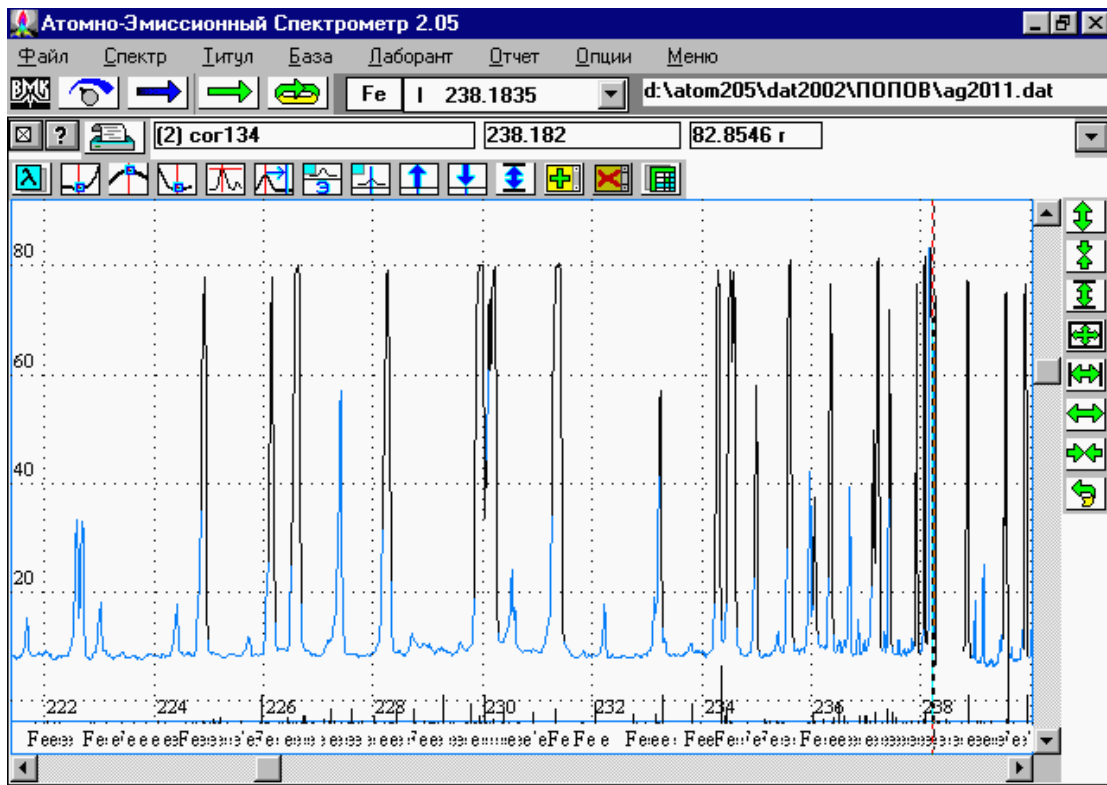


Рис 4. Вид спектра, регистрируемый первой линейкой (до модернизации).

Диапазон длин волн 220 – 228 нм

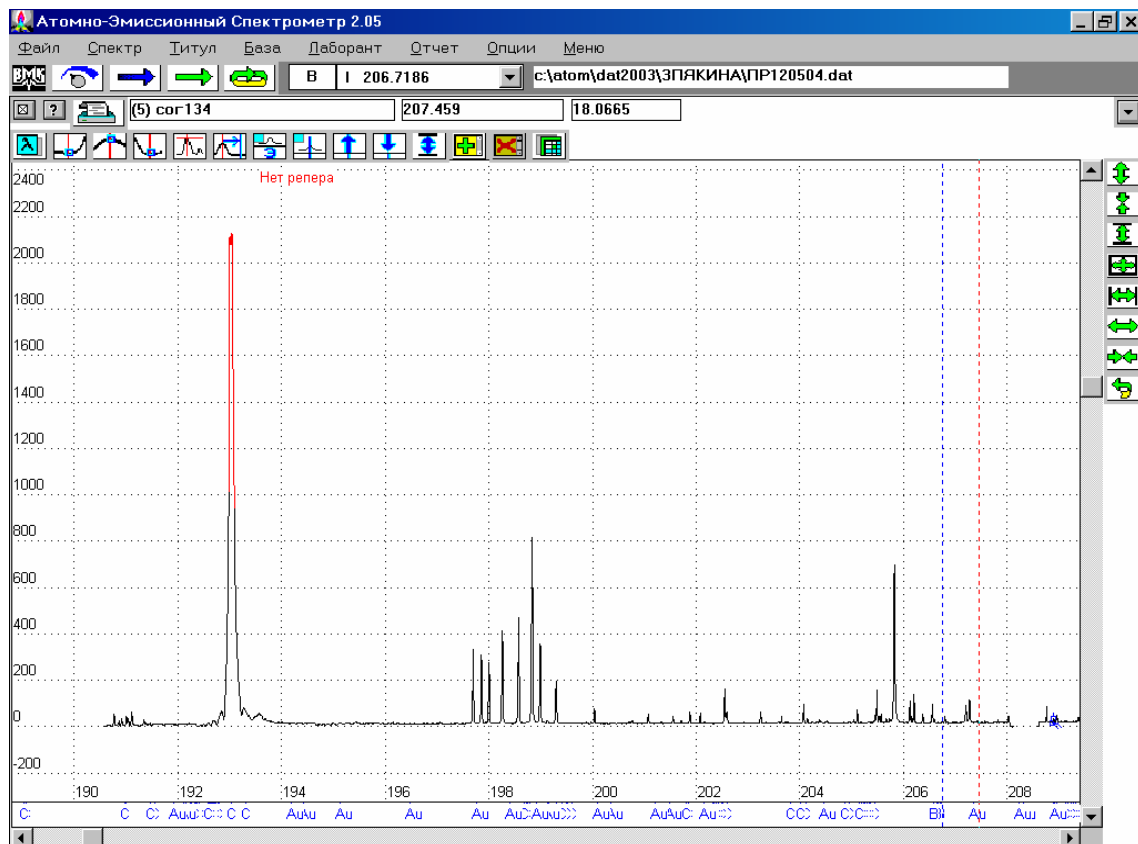


Рис 5. Вид спектра, регистрируемый первой линейкой (после модернизации),

Диапазон длин волн 190 – 208 нм

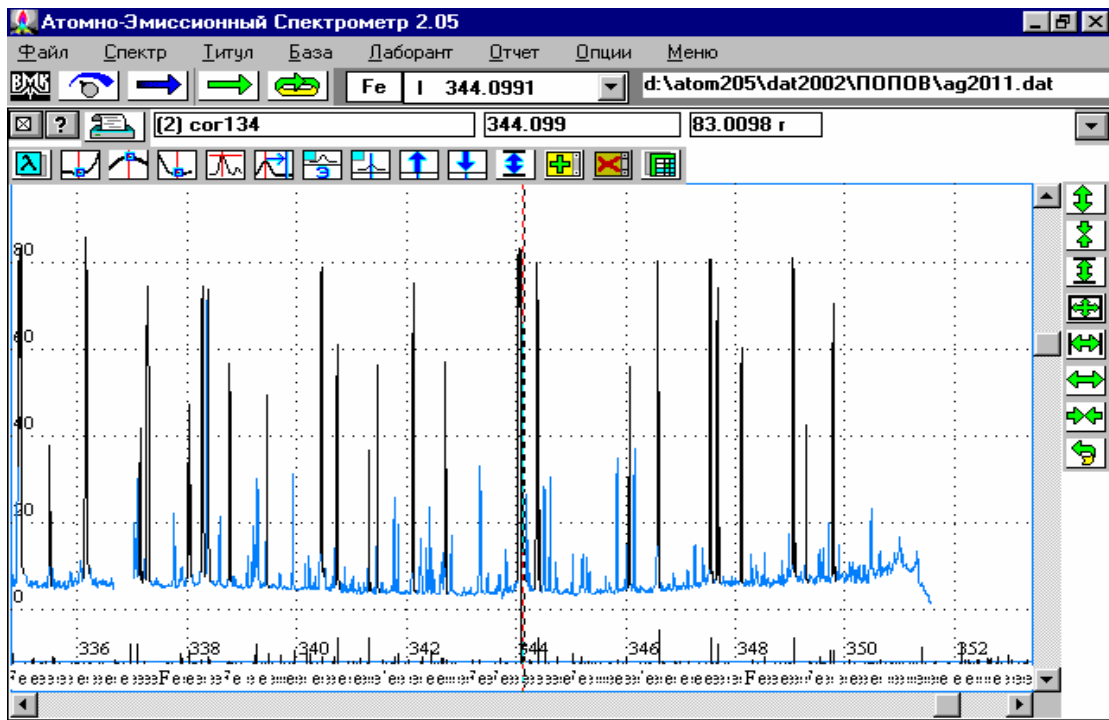


Рис. 6 Вид спектра, регистрируемый восьмой(последней) линейкой( до модернизации)  
 Диапазон длин волн 334 -350 нм

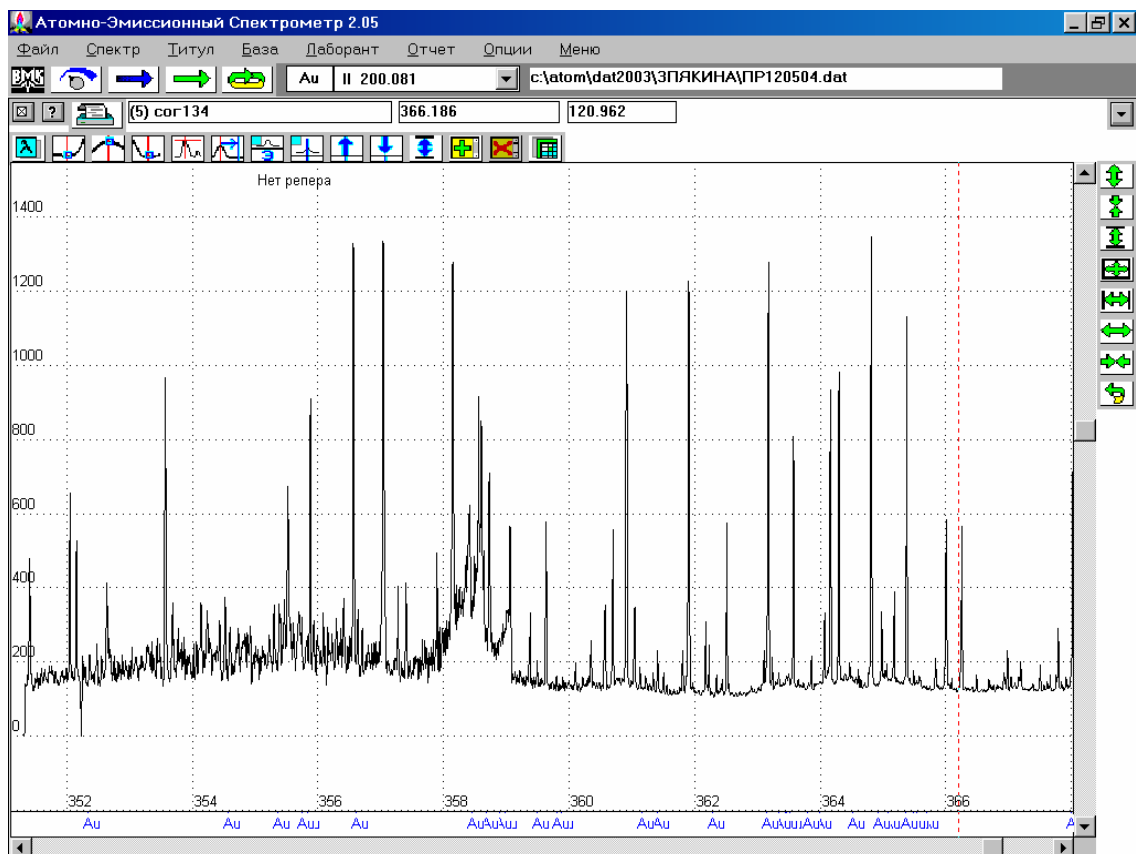


Рис.7. Вид спектра, регистрируемый десятой(последней) линейкой( после модернизации).  
 Диапазон длин волн 350 –368 нм

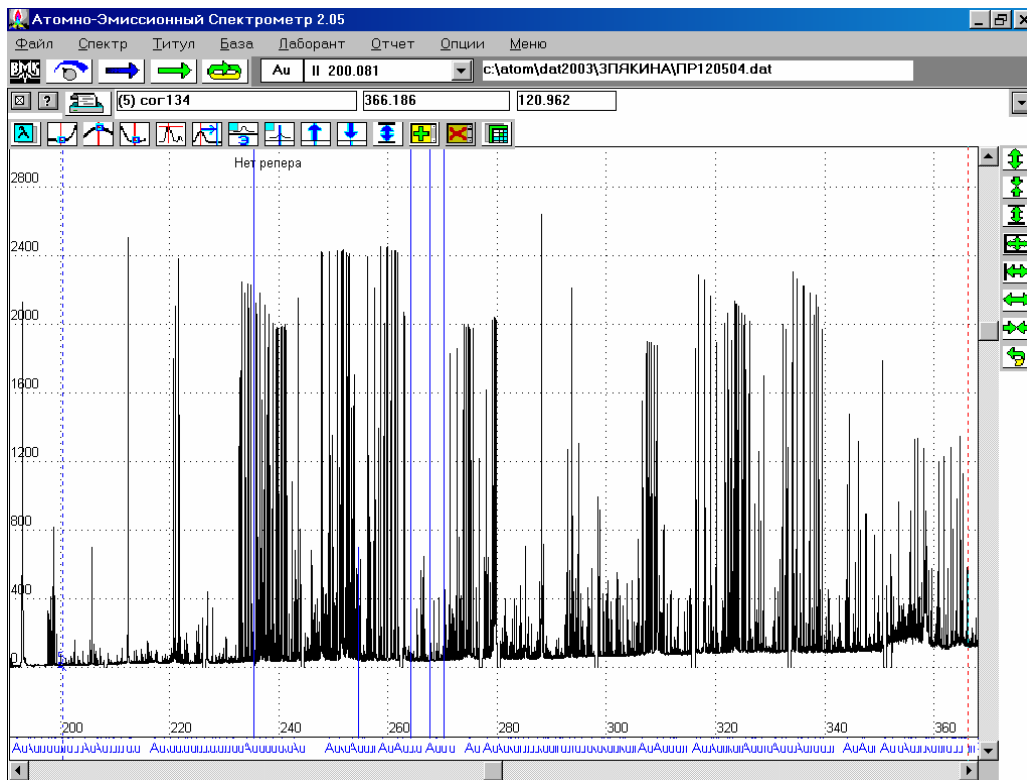


Рис.8. Весь диапазон, регистрируемый МАЭС. Длины волн от 190 до 368 нм

Видно, что модернизация существенно расширила возможности спектрального прибора ДФС – 458. Так для линии золота аналитик может использовать линии Au 208.209 нм, которая в первоначальном исполнении была недоступна.

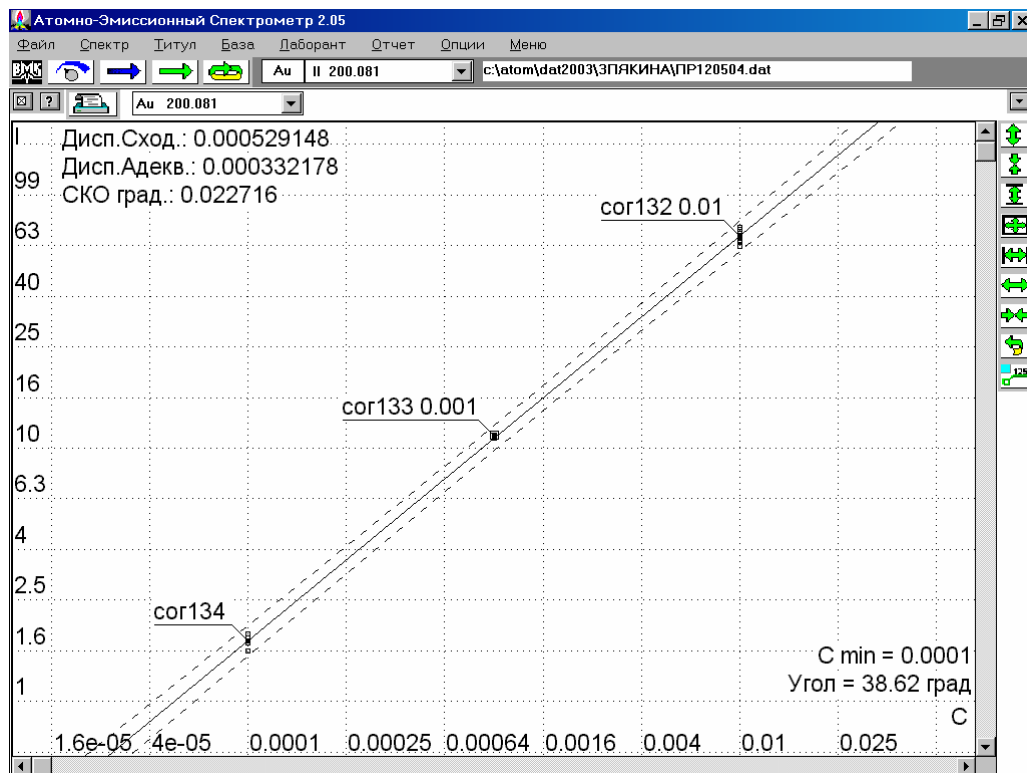


Рис.9 Градуировочный график для Au 200.081 нм

Возможность работать в области длин волн 190 –250нм позволило расширить круг определяемых элементов. Для примера на рис. 10- 11приведены контур линии селена и градуировочный график для его определения.

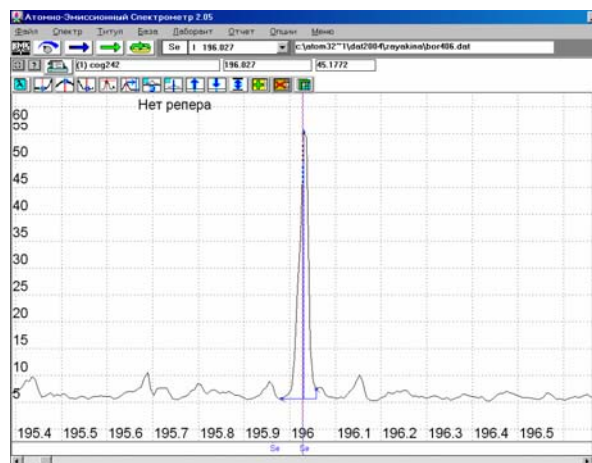


Рис.10. Контур Se 196.026 nm

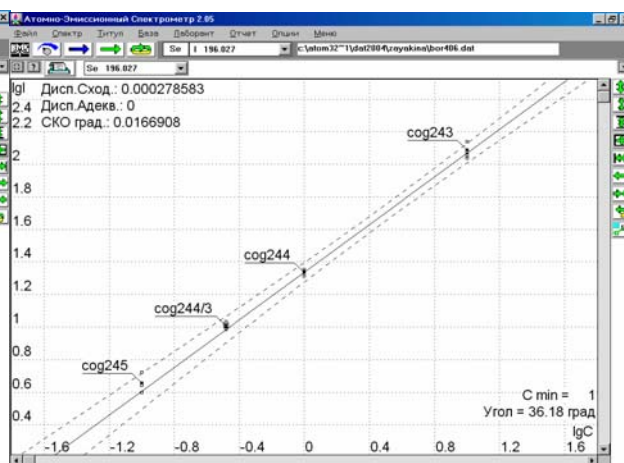


Рис.11. Градуировочный график для определения Se 196.026 nm

При определении ртути в отработанных углеродных сорбентах [11] мы столкнулись с ситуацией, когда самая сильная линия ртути HgI 253,651нм закрыта линиями сопутствующих элементов и определение по ней невозможно (см. рис.12).

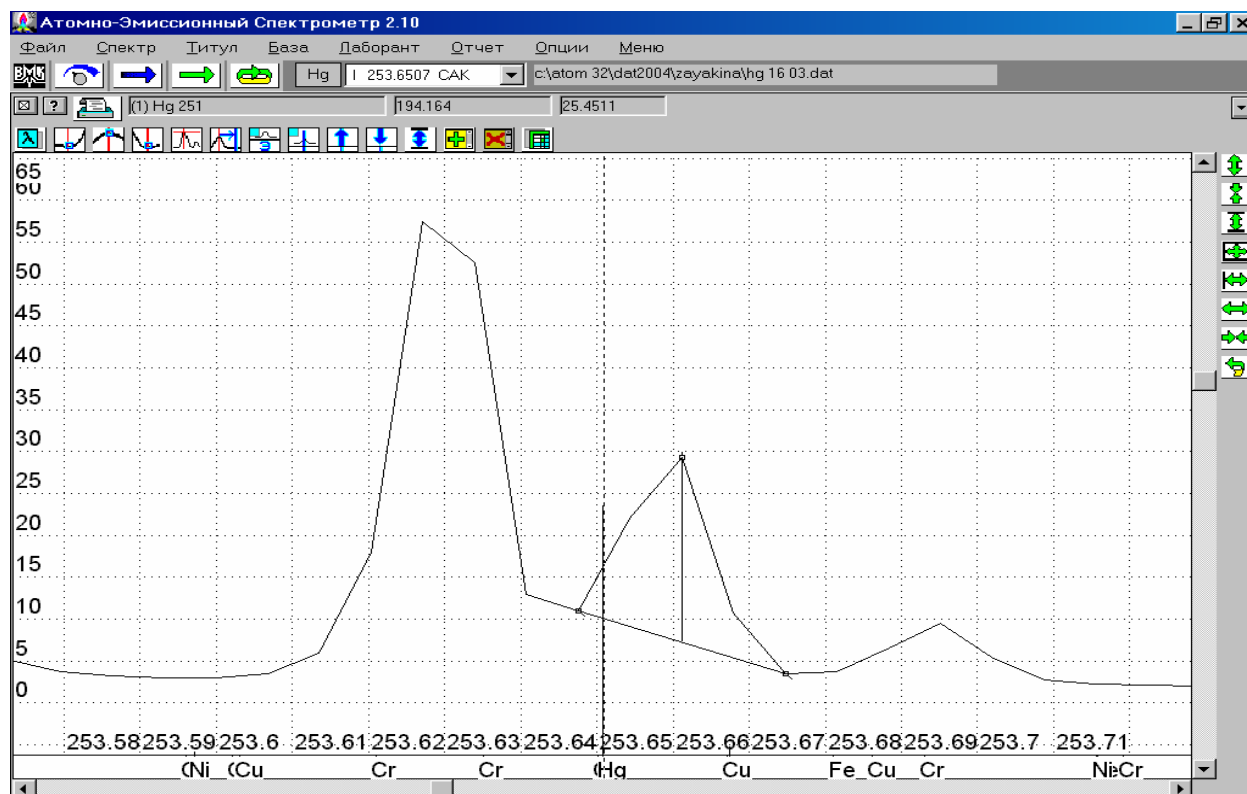


Рис. 12 .Вид спектра отработанных углеродных сорбентов в области Hg I 253,651 нм.

В этом случае мы использовали линию ртути HgII194,164нм, контур которой показан на рис. 13. Небольшая кривизна линии объясняется неточностью положения фотодиодной линейки на круге Роланда. В дальнейшем этот недостаток был устранен.

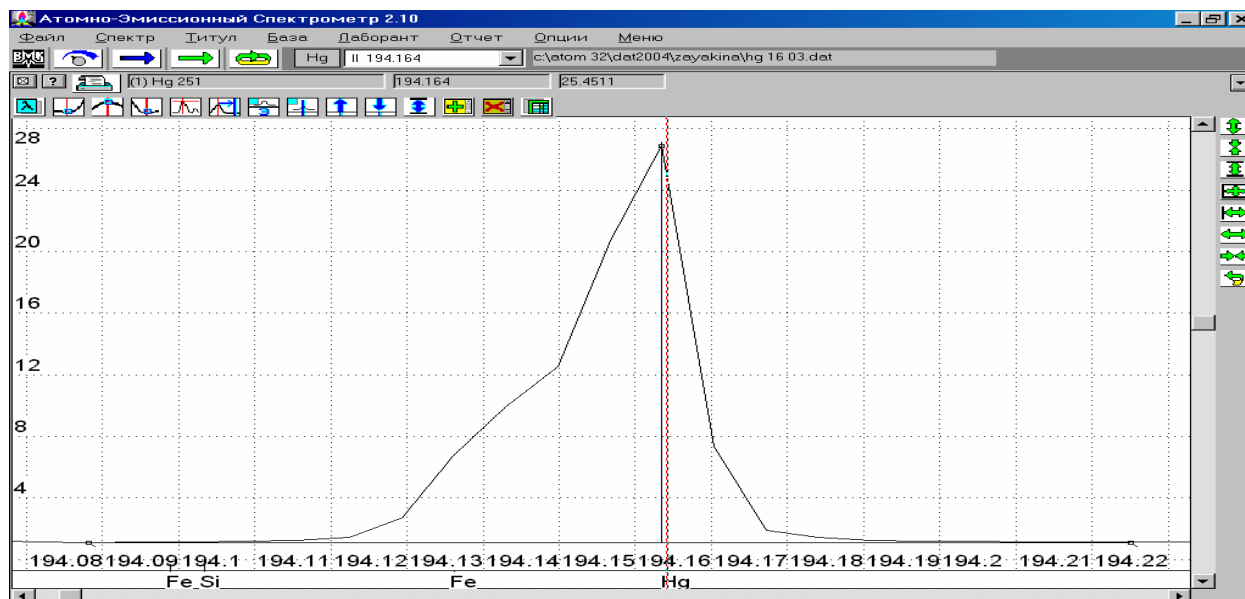


Рис.13. Контур линии ртути Hg II 194,164 нм

Таким образом, можно с полной уверенностью сказать, что проведенная нами модернизация спектрографа ДФС – 458 существенно расширила диапазон регистрируемого спектра, и, следовательно, возможности атомно-эмиссионного спектрального анализа.

## Литература

1. С.Б. Заякина, Г.Н.Аношин, П. А. Герасимов // Автоматизированная установка для атомно-эмиссионного спектрального анализа при проведении геолого-геохимических и эколого-геохимических исследований.» Международный симпозиум по прикладной геохимии стран СНГ.29-31 октября 1997, Москва, Россия. Тезисы докладов С. 215 - 216
2. Заякина С.Б. Аношин Г.Н., Герасимов П.А., Смирнов А.В.. // Журнал аналит.химии, 1999, v.54, № 8, p.877-884
3. С.Б.Заякина, Г.Н. Аношин “ New possibilities of direct spectral determination of noble metals in geological samples”// Международное совещание“Intersibgeochem-99”, сборник трудов.Новосибирск 1999.С.121-123
4. Конарбаева Г.А., Заякина С.Б. “ Сравнительная оценка методик определения валового таллия на примере почв юга Западной Сибири” // Сибирский экологический журнал. 2000, №6, с.671-677
5. S.B. Zayakina, G.N. Anoshin " Determination of Gold, Silver and Platinum - Group Elements in Geochemical Reference Materials by Direct Atomic Emission Spectral Analysis



- Using a Multichannel Analyzer Recording Device" / Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 2001. vol.25 N1 p.57-66.
6. С.Б.Заякина, В.Н. Митькин Г.Н. Аношин// Повышение чувствительности и точности многоэлементного атомно-эмиссионного метода при геохимических исследованиях // Всероссийская конференция «Актуальные проблемы аналитической химии»(Тезисы докладов) Москва 2002 т.2. с.179-180
  7. В.Н. Митькин, С.Б. Заякина, В. Г. Цимбалист « Пробоподготовка с использованием окислительного фторидного разложения и сульфатизации на примере определения благородных металлов в стандартных образцах состава геологических проб» // Журнал аналитической химии, 2003, том 58 №1, с. 22-33.
  8. V.N. Mitkin, S.B. Zayakina, V.G. Tsimbalist, A.A. Galizky “Application of potassium tetrafluorobromate to the rapid decomposition and determination of noble metals in chromites and related materials”// Spectrochimica Acta, Part B 58 (2003) pp.297-310
  9. V.N. Mitkin, S.B. Zayakina, G.N. Anoshin “New technique for the determination of trace noble metal content in geological and process materials”// Spectrochimica Acta, Part B 58 (2003) pp.311 - 328
  10. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Митькин В.Н., Левченко Л.М. Расширение возможностей и информативности при компьютеризации атомно-эмиссионного спектрального анализа// Менделеевский съезд по общей и прикладной химии . Тезисы докладов. Т.1. Пленарные доклады. Достижения и перспективы химической науки. г. Казань 2003.с.334.
  11. Левченко Л.М, Митькин В.Н., Заякина С.Б., Денисова Т.Н. и др. Аналитический контроль содержания ртути в технологии очистки сточных вод.// Всероссийская конференция «Актуальные проблемы аналитической химии» (Тезисы докладов) Москва 2002 т.2. с.133-134.

# Оптические схемы дифракционных спектральных приборов: новые технологии – новые возможности

Н.К. Павлычева

КГТУ(КАИ), Казань, pavlych@oes.kstu-kai.ru

В докладе рассмотрены различные типы дифракционных решеток, их абберационные свойства и оптические схемы на их основе.

**Плоская дифракционная решетка** представляет собой пластинку, на которую нанесен ряд параллельных равноотстоящих штрихов. Различают отражательные и пропускающие (прозрачные) дифракционные решетки. Пропускающие решетки в настоящее время почти не находят применения в спектральном приборостроении, в то время как отражательные являются основным видом диспергирующих элементов современных спектральных приборов.

Угол  $\varphi$  падения лучей на отражательную дифракционную решетку и углы дифракции  $\varphi'$  связаны соотношением:

$$\sin\varphi + \sin\varphi' = k\lambda N, \quad (1)$$

где  $k$  - порядок дифракционного спектра,

$\lambda$  - рабочая длина волны,

$N$  - число штрихов, приходящихся на один миллиметр поверхности решетки; обратная числу штрихов величина, обозначаемая обычно  $e$ , называется постоянной или шагом дифракционной решетки.

Дифференцируя (1) при постоянном угле падения  $\varphi$ , получим значение угловой дисперсии дифракционной решетки:

$$D = \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{kN}{\cos\varphi'}. \quad (2)$$

Меридиональное увеличение решетки определяется как:

$$\Gamma = \frac{\cos\varphi}{\cos\varphi'} = a/a', \quad (3)$$

и отсутствует в нулевом порядке, когда  $\varphi' = -\varphi$ , и в автоколлимации.

В соответствии с (1) дифракционная решетка дает одновременно несколько спектров различных порядков. Для спектра каждого порядка имеется область длин волн, свободная от наложения других порядков. Разность  $\lambda_M - \lambda_m$  называют свободной областью дисперсии, эта величина обратно пропорциональна порядку спектра, т. е.

$$\lambda_M - \lambda_m = \lambda_m / |k|. \quad (4)$$

Дифракционная решетка вызывает искривление спектральных линий, которое приводит к тому, что прямая входная щель изображается в виде дуги параболы, обращенной выпуклостью в сторону коротковолновой части спектра. Радиус кривизны параболы в ее вершине равен

$$\rho = f \frac{\cos\varphi'}{|k|\lambda N}. \quad (5)$$

Кривизна спектральных линий возрастает с увеличением длины волны света и угла дифракции.

**Распределение энергии в дифракционных спектрах различных порядков.** Часть энергии излучения, дифрагированного решеткой, отражается от нее, как от зеркала, в нулевой порядок; другая часть распределяется между спектрами различных порядков. Это распределение зависит от профиля штрихов, т.е. формы канавок, образуемых резцом на заготовке дифракционной решетки. Решетки, изготовленные на современных делительных машинах, имеют, как правило, треугольный профиль штрихов. Их называют профилированными-

ми решетками или решетками “с блеском” (рис.1). На рисунке введены следующие обозначения:  $N$  – нормаль к плоскости заготовки,  $N'$  – нормаль к зеркальному элементу решетки,  $e$  – постоянная дифракционной решетки,  $b$  – ширина зеркальной площадки.

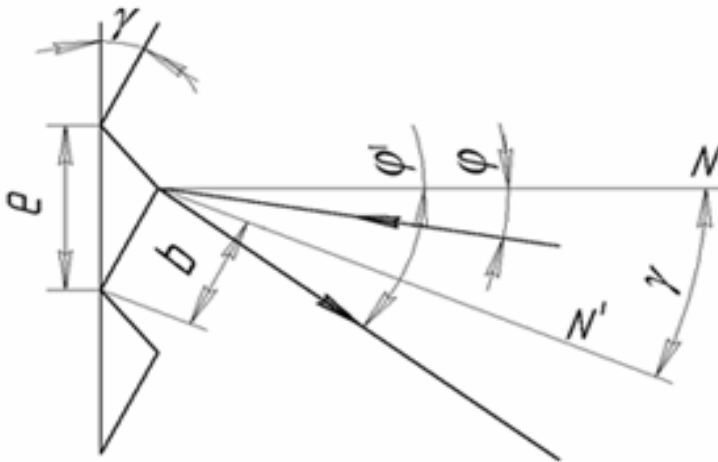


Рис. 1. Плоская профилированная дифракционная решетка

Профилированная решетка состоит из одинаковых зеркальных площадок шириной  $b$ , плоскости которых параллельны друг другу и образуют угол  $\gamma$  с общей касательной плоскостью всех зеркальных элементов. При падении на профилированную решетку параллельного пучка лучей на каждой зеркальной площадке происходит дифракция, как на узкой щели, и пучки, дифрагированные на всех площадках, интерферируют. Интенсивность дифрагированного пучка принимает свое максимальное значение, когда его направление совпадает с направлением лучей, зеркально отраженных от рабочих площадок решетки. Длина волны  $\lambda_{k,0}$ , для которой выполняется это условие в спектре  $k$ -го порядка, равна:

$$\lambda_{k,0} = \frac{2\sin\gamma \cos\theta/2}{kN}, \text{ где } \theta = \varphi' - \varphi. \quad (6)$$

Область длин волн вблизи  $\lambda_{k,0}$  называют областью высокой концентрации энергии в данном порядке спектра, а угол  $\gamma$  - углом блеска дифракционной решетки.

Отношение лучистого потока длины волны  $\lambda$ , направляемого решеткой в главный максимум  $k$ -того порядка спектра, к лучистому потоку этой длины волны, падающему на решетку, называют **коэффициентом отражения или эффективностью решетки  $\rho_k(\lambda)$** .

**Разрешающая способность.** В соответствии с критерием Рэлея, две спектральные линии будут разрешаться, если положение главного максимума  $k$ -того порядка одной из них совпадает с положением первого минимума другой линии. “Разрешающая сила по Релею” выражается следующим образом:

$$R_0 = k * m, \quad (7)$$

где  $m$ - общее число штрихов дифракционной решетки, равное произведению числа штрихов на мм ( $N$ ) на ширину заштрихованной поверхности решетки.

При одной длине решетки одно и то же разрешение можно получить с большими  $N$  в низких порядках спектра и с малыми  $N$  в высоких порядках спектра.

Профилированные решетки для ИК области называются **эшелетты**. Они характеризуются низкими значениями угла блеска и частоты штрихов, рабочей в эшелетте является широкая грань ступеньки. Выполняются эшелетты, как правило, на металлических подложках.

Решетки, предназначенные для работы в высших порядках, у которых рабочей является узкая грань ступеньки, называют эшелле. Углы  $\gamma$  у эшелле бывают  $60^\circ$  и более.

## Оптические схемы с классическими дифракционными решетками

По типу оптических схем спектральные приборы делятся на два класса: спектрографы и монохроматоры.

**Спектрографы** – это спектральные приборы, регистрирующие одновременно довольно широкий интервал длин волн.

**Монохроматоры** – спектральные приборы, регистрирующие узкий интервал длин волн.

Рассмотрим оптические схемы спектрографов с плоскими дифракционными решетками, реализуемые в современных спектральных приборах.

Основными схемами с зеркальной оптикой являются горизонтальная (схема Эберта) и вертикальная симметричная схема.

В схеме Эберта (рис.2) плоскостью симметрии служит меридиональная плоскость, в которой лежат вершина зеркала, центр решетки, центры щели и её монохроматических изображений, образующих спектр.

Вместо одного зеркала может быть использовано два – коллимирующее и камерное. В этом случае появляются дополнительные параметры - углы  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ . Значения этих углов выбирают обычно из условия устранения комы децентрировки:

$$\alpha_2 = \left( \frac{\cos \varphi}{\cos \varphi'} \right)^3 \alpha_1 \quad (8)$$

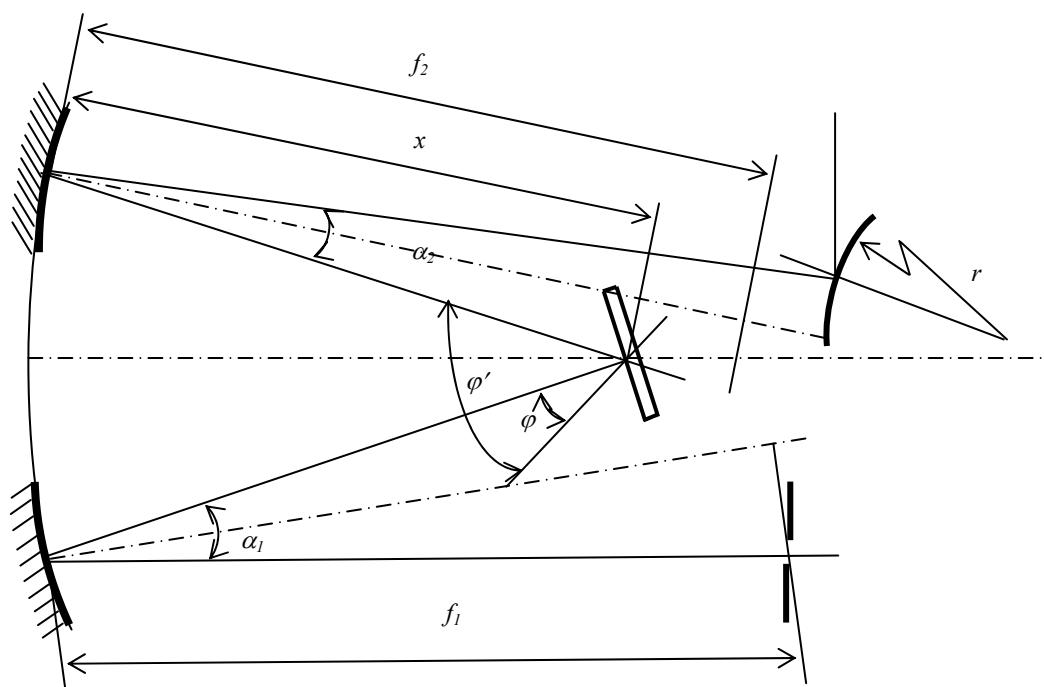


Рис. 2. Горизонтальная схема спектрографа.

Используя соотношение (8), исправляют кому для одной длины волны, а соответствующий выбор длины волны, для которой исправлена кома, обеспечивает ее уменьшение во всем рабочем спектральном диапазоне.

Фокальная поверхность спектрографа является плоскостью при удалении решетки от камерного зеркала на расстояние  $x = 0,85 f_2$ . В этом случае схема носит название Эберта-Фасти. По такой схеме был построен, например, спектрограф ДФС 452, ранее выпускаемый КОМЗ'ом.

Если же решетка помещена вблизи центра кривизны камерного зеркала ( $x = 2 f_2$ ), то качество изображения одинаково по всему спектру. Но эта установка громоздка, ширина камерного зеркала велика, а фокальная поверхность является цилиндром.

Вертикальная симметричная схема отличается тем, что в ней щель, её изображение в центре спектрограммы, вершины обоих зеркал и центр решетки лежат в одной вертикальной плоскости. Как и в горизонтальной схеме, фокальная поверхность является плоскостью при  $x = 0,85 f_2$ . В вертикальной схеме, в отличие от горизонтальных схем, отсутствует кома децентрировки, она компактнее горизонтальной, но не обеспечивает хорошей разрешающей способности при большой длине спектра.

Следует отметить, что относительное отверстие, при котором рассмотренные схемы имеют приемлемые aberrации, невелико ( $\approx 1:20$ ).

В случае, когда необходимо получить спектр с высокой дисперсией при небольших габаритах прибора, используют схемы со скрещенной дисперсией. Интерес к этим схемам возрос в связи с появлением новых двумерных многоканальных приемников излучения. В схемах со скрещенной дисперсией применяют дифракционные решетки-эшелле – высокоточные решетки, работающие при больших углах падения и дифракции в высоких порядках спектра и обеспечивающие дисперсию и разрешающую силу, которые не могут быть достигнуты при работе решетки в низких порядках спектра. При этом возникает необходимость устранения наложения спектров различных порядков из-за узкой свободной области дисперсии эшелле. Для этого используют спектральную призму, направление дисперсии которой перпендикулярно дисперсии решетки. Размеры приемных площадок современных многоканальных приемников излучения невелики, поэтому в последних разработках схемы со скрещенной дисперсией для получения плоского поля строятся на основе схемы Эберта-Фасти. Схема спектрографа со скрещенной дисперсией представлена на рис. 3.

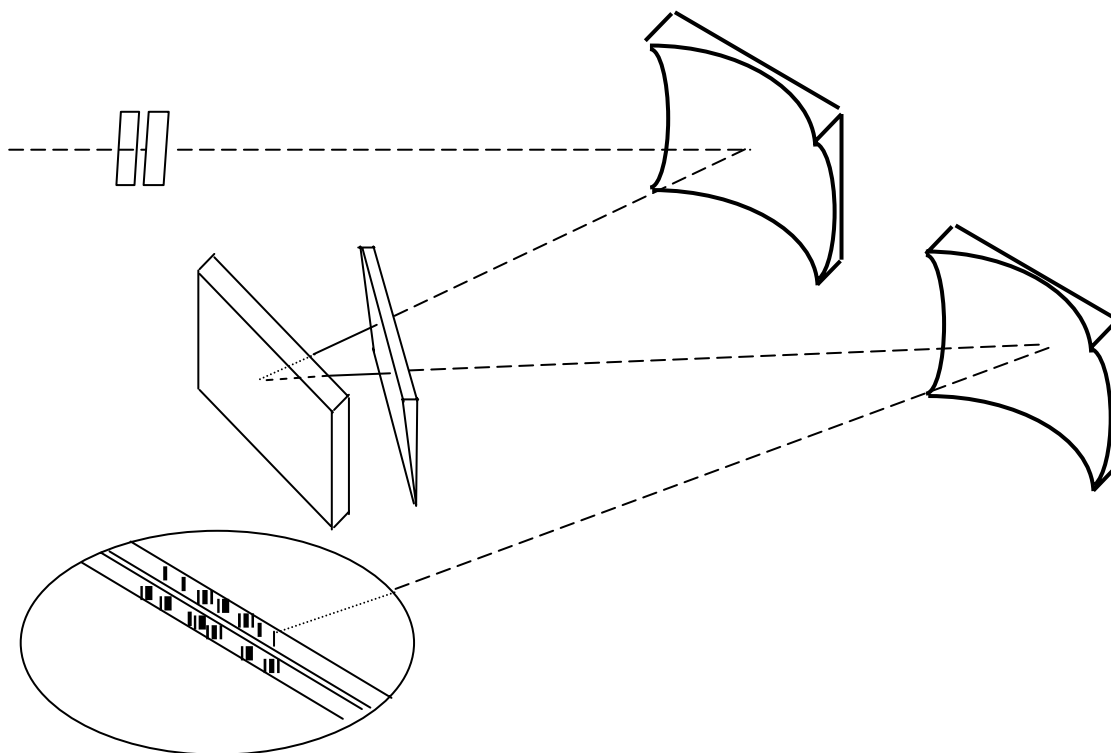


Рис. 3. Спектрограф со скрещенной дисперсией

Весь спектр распределится по  $p$  строкам в порядке от  $k = k_1$  до  $k = k_p$ . Поскольку дисперсия призмы мала в длинноволновой области спектра (при  $k = k_1$ ), необходимо, чтобы не налагались друг на друга спектры порядков  $k_1$  и  $k_1 + 1$ , что обеспечит разделение остальных строк. При этом крайне важно исправление астигматизма, так как он вызывает удлинение

изображения входной щели на регистрирующем устройстве. По схеме спектрографа со скрещенной дисперсией построены оптические системы спектрометра серии 701 ICP фирмы UNICAM, плазменного спектрометра MAXIM фирмы ARL/ Fisons Instruments, эмиссионного спектрометра PLASMAQUANT 110 фирмы ZEISS.

Рассмотрим оптические схемы зеркальных монохроматоров.

Оптическая система монохроматора включает в себя входную щель, коллиматорный объектив, диспергирующее устройство, фокусирующий объектив и выходную щель, выделяющую излучение узкого интервала длин волн. Необходимой частью монохроматора является устройство для изменения состава спектрального излучения, направляемого на выходную щель. В типовых конструкциях монохроматоров движение спектра по щели – сканирование спектра - осуществляется изменением положения диспергирующей системы по отношению к падающему пучку лучей.

В отличие от спектрографа, искривление спектральных линий, вызываемое решеткой, снижает разрешающую способность монохроматора. Чтобы уменьшить влияние кривизны спектральных линий, применяют искривленные входные щели с таким радиусом кривизны, при котором их изображение для некоторой длины волны получается прямым.

Наиболее простую конструкцию имеют автоколлимационные монохроматоры. Они содержат вогнутое зеркало в качестве коллиматорного и камерного объектива и плоскую отражательную решетку. Лучи, падающие на решетку, и диспергированные, образуют между собой малый угол, поэтому считают, что положение входной щели и ее изображения совпадают. Меридиональное увеличение решетки в этой схеме равно единице, а aberrации оптической системы равны удвоенным aberrациям зеркала в параллельном ходе лучей.

В зеркальных монохроматорах, как и в спектрографах, применяют горизонтальную и вертикальную симметричные схемы. Их схемы аналогичны одноименным схемам спектрографов, только в плоскости регистрации расположена выходная щель.

Горизонтальная схема с общим зеркалом носит название схемы Эберта. По схеме Эберта построены спектрофотометр SPF 290 фирмы Optometrics USA и атомно-абсорбционные спектрофотометры серии 939 SOLAAR фирмы UNICAM.

Схема с отдельными зеркалами, в которой углы  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  определены из условия (8), обычно называется схемой Черни-Тернера. Для повышения разрешающей способности зеркала иногда выполняют в виде внеосевых параболоидов. Схема Черни-Тернера получила в настоящее время наибольшее распространение. Она применена в спектрометрах серий JY24, JY38, JY 48, JY 70, JY 70 PLUS, THR-1000 и THR-1500 фирмы YOBIN- JYON, монохроматорах Spectro 200 и Spectro 320 фирмы Instrument Systems OPTISCHE MESSTECHNIK, атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS5EA фирмы ZEISS и спектрографе с пространственным разрешением для эмиссионной спектроскопии плазмы MS 257m<sup>TM</sup> фирмы ORIEL Instrumens.

Необходимость применения в рассмотренных схемах коллиматорного и фокусирующих зеркал уменьшает светопропускание, а, следовательно, и светосилу по освещенности спектрального прибора, увеличивает его габариты, повышает уровень рассеянного в приборе света, усложняет конструкцию и юстировку прибора.

Вогнутая дифракционная решетка обладает свойствами как диспергирующего, так и фокусирующего элементов, и поэтому может являться единственным оптическим элементом спектрального прибора. Анализировать фокусирующие свойства вогнутой решетки удобно, используя функцию оптического пути, называемую также характеристической функцией. Для луча, выходящего из точки А входной щели (рис.4), падающего на решетку в точке М(y,z) и пересекающего плоскость изображения в точке А', функция оптического пути имеет вид:

$$V(y,z) = (AM + MA') - k\lambda m(y,z), \quad (9)$$

где  $k$  - целое число, определяющее порядок дифракции,

$m(y,z)$  - количество штрихов на поверхности решетки между её вершиной О и точкой М.

Обозначим расстояние  $AO$  от входной щели до вершины решетки через  $d$ , а расстояние  $OA'$  между вершиной решетки и точкой фокусировки спектра через  $d'$ .

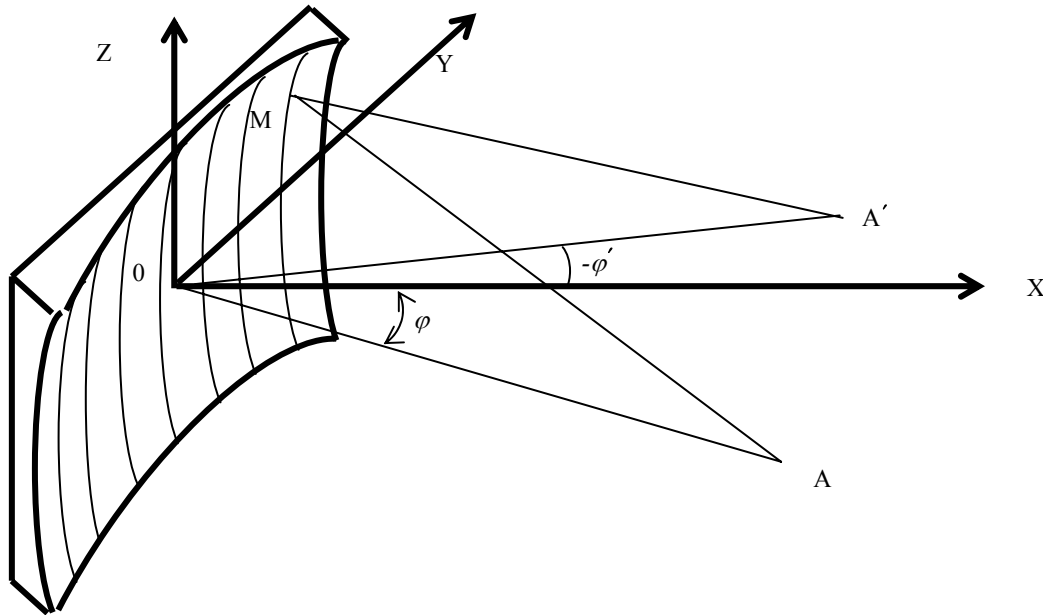


Рис. 4. Принципиальная схема работы вогнутой дифракционной решетки

Чаще всего штрихи наносят на сферическую вогнутую поверхность. Пусть сферическая поверхность имеет радиус кривизны  $r$ . Тогда первые члены разложения (9) по степеням  $y$  и  $z$  имеют вид:

$$V(y, z) = -k\lambda m(y, z) + y(\sin \varphi + \sin \varphi') + \frac{y^2}{2} \left( \frac{\cos^2 \varphi}{d} + \frac{\cos^2 \varphi'}{d'} - \frac{\cos \varphi + \cos \varphi'}{r} \right) + \frac{z^2}{2} \left( \frac{1}{d} + \frac{1}{d'} - \frac{\cos \varphi + \cos \varphi'}{r} \right) \quad (10)$$

Функция (10) называется характеристической или абберационной функцией. Из нее вытекают условия фокусировки лучей в меридиональной и сагиттальной плоскостях:

$$\frac{\cos^2 \varphi}{d} + \frac{\cos^2 \varphi'}{d'} = \frac{\cos \varphi + \cos \varphi'}{r} \quad (11)$$

$$\frac{1}{d} + \frac{1}{d'} = \frac{\cos \varphi + \cos \varphi'}{r} \quad (12)$$

Условие (11) удовлетворяется, в частности, при  $d=r\cos\varphi$ ,  $d'=r\cos\varphi'$ . (13)

В этом случае для любых  $\varphi$  и  $\varphi'$  точки  $A$  и  $A'$  лежат на окружности, проходящей через вершину решетки  $O$ , с центром на оси  $X$  и диаметром, равным радиусу кривизны решетки - кругу Роланда, причем на этом круге отсутствует не только дефокусировка, но и меридиональная кома. У большинства схем на основе вогнутых классических решеток элементы находятся на круге Роланда. Из схем спектрографов с расположением элементов на круге Роланда чаще всего используется схема Пашена-Рунге, в которой на круге Роланда размещены

щель, решетка и кассета, механически не связанные друг с другом. На одном и том же круге можно поместить несколько решеток с одинаковыми радиусами, но с разным числом штрихов на мм, что позволяет регистрировать одновременно широкую область спектра. Она используется, например, в спектрометре JY-70 PLUS фирмы JOBIN-YVON, в отечественных квантометрах ДФС-40, ДФС-44, ДФС-51, МФС-7, МФС-8. Астигматизм таких установок приводит к большим энергетическим потерям, особенно при модернизации приборов установкой современных систем регистрации на основе многоканальных фотоэлектрических приемников.

Из схем монохроматоров на основе вогнутой решетки наибольшее распространение получила схема Сейя-Намиоки. В ней уменьшение величины остаточной дефокусировки достигается соответствующим выбором конструктивных параметров схемы:  $d'_0 = d = r \cos\theta/2$ , при этом  $\theta \approx 70^\circ$ . Основным преимуществом схемы Сейя-Намиоки является простота конструкции и возможность компенсации aberrаций в вакуумной ультрафиолетовой области спектра искривлением щелей. Недостатком является большой астигматизм схемы.

Для устранения астигматизма, присущего схемам с вогнутыми решетками, используют решетки с асферическими поверхностями, имеющими различные радиусы кривизны  $r_m$  и  $r_s$  в меридиональном и сагиттальном сечениях. Однако при этом значительно снижается разрешение прибора.

### Неклассические дифракционные решетки.

Новые возможности перед разработчиками спектральной аппаратуры открыли неклассические дифракционные решетки.

К неклассическим дифракционным решеткам отнесем решетки с искривленными штрихами и переменным расстоянием между ними и голограммные дифракционные решетки.

Характеристическая функция таких решеток имеет вид:

$$V(y,z) = -yF_0 + \frac{y^2}{2r} F_1 + \frac{z^2}{2r} F_2 + \frac{y^3}{2r^2} F_3 + \frac{yz^2}{2r^2} F_4 + \frac{y^4}{8r^3} F_5 + \frac{y^2 z^2}{4r^3} F_6 + \frac{z^4}{8r^3} F_7. \quad (14)$$

Коэффициент  $F_1$  характеризует фокусировку лучей в меридиональной плоскости,  $F_2$  - в сагиттальной,  $F_3$  характеризует меридиональную кому,  $F_4$  - сагиттальную, коэффициенты  $F_5$ ,  $F_6$ ,  $F_7$  характеризуют aberrации 3-го порядка.

Равенство

$$F_i = 0 \quad (15)$$

является условием коррекции aberrации, характеризуемой этим коэффициентом.

Коэффициенты  $F_i$  для голограммной дифракционной решетки (ВГДР) имеют вид:

$$F_i = M_i - \frac{k\lambda}{\lambda_0} H_i, \quad \text{где} \quad (16)$$

$M_i$  содержат параметры схемы,  $H_i$  содержат параметры голографирования,  $\lambda_0$  - длина волны записи.

Для вогнутой нарезной неклассической дифракционной решетки (ВННДР) коэффициенты  $F_i$  выражаются следующим образом:

$$F_i = M_i - k\lambda N G_i, \quad (17)$$

где  $G_i$  - коэффициенты, содержащие параметры нарезки.

Параметры записи решетки и параметры нарезки связаны между собой определенными соотношениями, поэтому, в принципе, для любой голограммной дифракционной решетки



можно рассчитать нарезной аналог и наоборот. Однако полученные параметры не всегда реализуемы.

ВННДР имеют расстояние между штрихами  $e$ , изменяющееся по закону  $e = e_0(1 + \mu y + \nu y^2 + \xi y^3)$ , и криволинейные штрихи  $\rho = \rho_0 - \nu y$ , где  $y$  - расстояние от вершины решетки в плоскости дисперсии.

ВГДР представляет собой зарегистрированную на светочувствительном материале интерференционную картину, образованную двумя когерентными пучками света (рис.5). Когерентные пучки формируют, разделяя светоделительными зеркалами излучение лазера. Для получения отражательной решетки на её поверхность наносят слой металла. Форма штрихов и расстояние между ними определяются положением источников излучения относительно заготовки и длиной волны излучения  $\lambda_0$ .

Для спектроскопистов наибольший интерес представляют следующие характеристики дифракционных решеток: уровень рассеянного света, разрешение и эффективность. Уровень рассеянного ВГДР света более чем на порядок ниже, чем у механически нарезанных решеток. Теоретическое разрешение решетки, используемой в первом порядке, определяется полным числом штрихов решетки. К настоящему времени получены ВГДР, имеющие 6000 шт/мм.

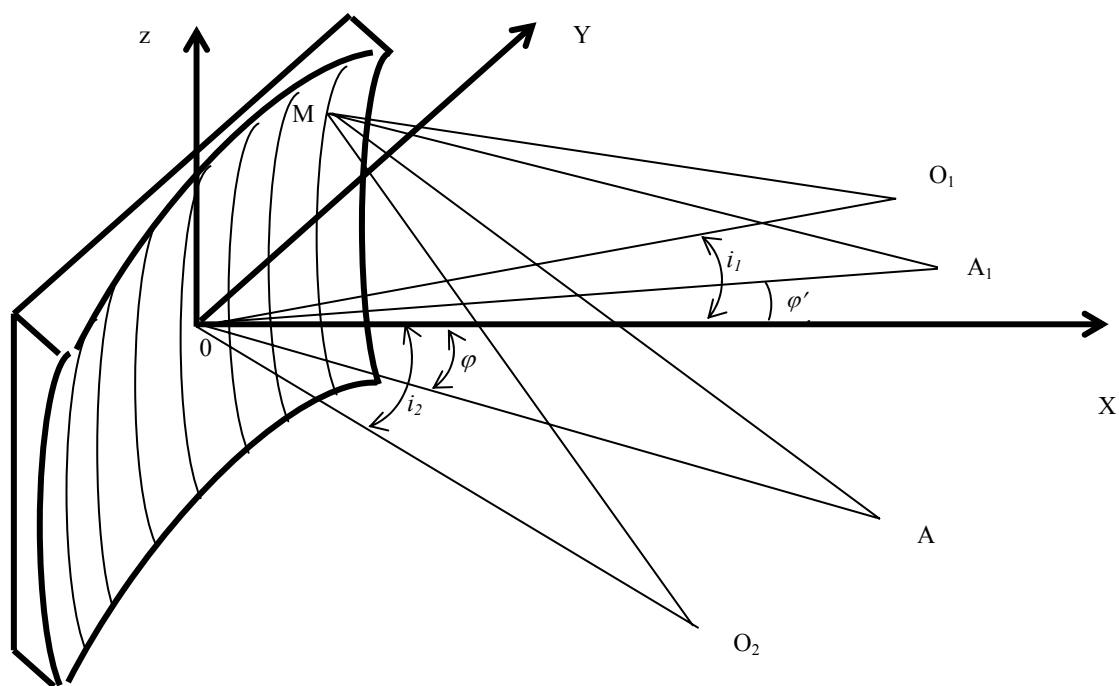


Рис. 5. Вогнутая голограммная дифракционная решетка

Размер решеток лимитируется формирующей когерентные пучки оптикой и мощностью лазера. Уже изготовлены решетки диаметром до 600 мм, в то время как нарезные решетки с шагом 2400 шт/мм уже являются уникальными, а их стандартные размеры, в основном, ограничены 200x200 мм<sup>2</sup>. Реальное разрешение ВГДР близко к дифракционному пределу. Эффективность голограммной дифракционной решетки определяется формой и глубиной штрихов. Как правило, ВГДР имеют симметричный профиль штрихов, поэтому их эффективность несколько ниже, чем у нарезных решеток, но более однородна по спектральному диапазону. Для получения более высокой концентрации энергии в заданном диапазоне необходимо получение штрихов ступенчатого профиля, что достигается применением ионного травления.

Если освещать заготовку решетки двумя параллельными пучками лучей, симметричных относительно нормали к заготовке, то получается решетка с эквидистантными прямыми штрихами (тип I по классификации фирмы Jobin-Yvon), по своим абберационным свойствам не отличающаяся от обычной сферической решетки.

Для получения фокусировки изображений щели на круге Роланда при записи ВГДР оба источника также должны находиться на круге Роланда:

$$d_1 = r \cos i_1, d_2 = r \cos i_2 (i_1 \neq i_2);$$

у такой решетки (тип II), как и у обычной, в установках на круге Роланда отсутствует меридиональная кома. При удовлетворении соотношения

$$\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi + \sin \varphi' \operatorname{tg} \varphi' = \frac{k\lambda}{\lambda_0} (\sin i_1 \operatorname{tg} i_1 - \sin i_2 \operatorname{tg} i_2) \quad (18)$$

для длины волны  $\lambda$  полностью исправляется астигматизм.

Если один из источников голографирования находится в центре кривизны, а точки A и A' гармонически сопряжены, т.е.  $OA \cdot OA' = r^2$ , то такие ВГДР (тип III) дают стигматичное изображение входной щели при относительных отверстиях до 1:1. Лучи, идущие в сагиттальной плоскости, фокусируются на прямой OA', а меридиональные лучи - на сложной кривой.

Налагая определенные условия на коэффициенты характеристической функции (14), можно исправлять абберации решетки в определенных схемах.

Наибольшее распространение получили схемы «**спектрографа с плоским полем**» и «**монохроматора с простым вращением**».

При расчете спектрографа с плоским полем параметры схемы и параметры записи решетки определяются таким образом, чтобы в плоскости регистрации спектра были минимизированы дефокусировка, астигматизм и меридиональная кома.

Монохроматорами с простым вращением называют схемы монохроматоров с неподвижными щелями и сканированием спектра вращением решетки вокруг оси, проходящей через ее вершину. При их расчете соответствующим выбором параметров схемы и параметров записи минимизируется дефокусировка, возникающая при вращении решетки, астигматизм и меридиональная кома.

Возможны и другие варианты коррекции аббераций. Так, проведенные нами расчеты показали, что определенным углам падения  $\varphi$  и расстоянию от вершины решетки до плоскости регистрации спектра  $d_0$ , соответствуют расстояния от входной щели до вершины решетки  $d$ , при которых условия равенства нулю  $F_2$  и  $F_3$  выполняются одновременно для двух длин волн:  $\lambda_{cp} \pm (\lambda_1 - \lambda_2)/4$ , где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  крайние значения длин волн спектрального диапазона. Эти длины волн расположены симметрично относительно центра спектрограммы, на равном расстоянии от центра и краев, следовательно, коррекция астигматизма и меридиональной комы для этих точек обеспечивает малые значения этих аббераций в широком спектральном диапазоне.

Конструктивные параметры схемы и решетки для случая, когда входная щель расположена внутри круга Роланда, могут быть записаны следующим образом:

$$d = 0,8 r,$$

$$d_0 = 0,95 r$$

$$\rho = 1,56 r + 1,1 y,$$

$$e = e_0 (1 - 2,2 \cdot 10^{-4} y + 0,8 \cdot 10^{-6} y^2 - 10^{-8} y^3).$$

Положения входной щели, дифракционной решетки и регистрирующего устройства, при которых  $d = d_0$ , наиболее выгодны в энергетическом отношении. Многочисленные расчеты различных вариантов таких схем позволили выявить следующие эмпирические соотношения между конструктивными параметрами этой установки:

$$d = d_0 = r [ 1,07229 - 0,30731 (k \lambda_{cp} N) + 0,56067 (k \lambda_{cp} N)^2 - 0,25773 (k \lambda_{cp} N)^3 ],$$

$$\varphi = - 0,13683 + 1,2578 (k \lambda_{cp} N) - 0,7767 (k \lambda_{cp} N)^2 + 0,4242 (k \lambda_{cp} N)^3,$$

$$\rho_0 = r [ -45,499 + 92,865( k \lambda_{cp} N ) - 72,588(k \lambda_{cp} N )^2 + 20,81(k \lambda_{cp} N )^3 ] ,$$

$$p = 2,921 - 3,309 ( k \lambda_{cp} N ) + 1,999(k \lambda_{cp} N )^2 - 0,441(k \lambda_{cp} N )^3 ,$$

$$\mu = [0,04684 + 0,3268( k \lambda_{cp} N ) + 0,197(k \lambda_{cp} N )^2 - 0,2327(k \lambda_{cp} N )^3 ] / r ,$$

$$v = [-0,03 + 0,128( k \lambda_{cp} N ) - 0,4 ( k \lambda_{cp} N )^2 + 0,13 ( k \lambda_{cp} N )^3 ] / r^2 , \quad \xi = 0.$$

Совместив требования "плоского поля" с условиями коррекции в двух точках спектрограммы астигматизма и меридиональной комы, мы получили оптическую схему, обеспечивающую плоское поле в широком спектральном диапазоне. Параметры такой схемы находятся из эмпирических соотношений:

$$d = r( 1,01056 - 0,0393 k \lambda_{cp} N ) ,$$

$$d'_0 = r [ 1,0037 - 0,014 k \lambda_{cp} N + 0,058 ( k \lambda_{cp} N )^2 ] ,$$

$$\varphi = -0,016 + 0,748 k \lambda_{cp} N ,$$

$$\rho = -3,34r / ( k \lambda_{cp} N ) - ( 0,93 + 0,72k \lambda_{cp} N ) y ,$$

$$\mu = ( 0,012 + 0,27k \lambda_{cp} N ) / r ,$$

$$v = ( 0,037 - 0,163 k \lambda_{cp} N ) / r^2 .$$

Линза, установленная вблизи плоскости регистрации спектра, компенсирует остаточную дефокусировку. По такой схеме построены спектрографы ДФС-458 и «Сириус», выпускаемые КОМЗом.

С увеличением светосилы прибора возрастает роль неучтенных aberrаций, особенно сагиттальной комы. Исправить сагиттальную кому и сферическую aberrацию 3-го порядка позволяет запись решетки в негомоцентрических, астигматических пучках. Необходимая величина астигматизма может быть получена, например, использованием наклонного падения лучей на сферическое зеркало (рис. 6).

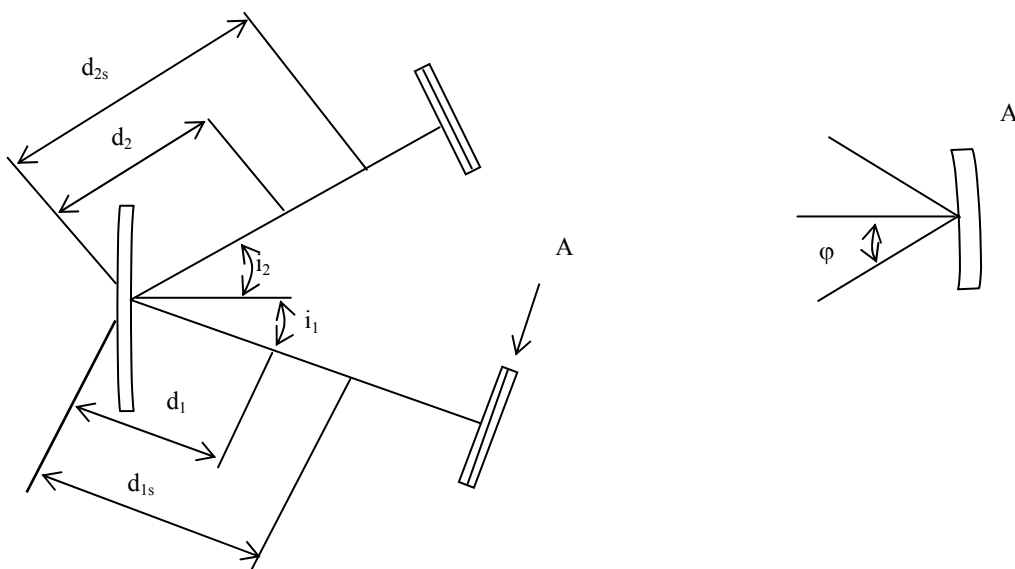


Рис. 6. Схема записи светосильной решетки

В этом случае четыре параметра определяют положение источников в меридиональной плоскости: расстояния от вершины подложки до источников записи  $d_1$ ,  $d_2$  и углы падения лучей от источников записи в вершину подложки  $i_1$ ,  $i_2$ . Два дополнительных параметра  $d_{1s}$  и  $d_{2s}$  определяют положение источников записи в сагиттальной плоскости. Параметры записи  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $i_1$ ,  $i_2$  определяются из условий минимизации в плоскости спектра дефокусировки, ме-

ридиональной комы и сферической aberrации 3-го порядка, а параметры  $d_{1S}$  и  $d_{2S}$  – из условий минимизации в плоскости спектра астигматизма и сагиттальной комы. Для того чтобы пучок обеспечивал получение требуемого светового размера решетки, его необходимо предварительно расширить с помощью коллиматора.

Рассмотрим в качестве примера спектрограф на круге Роланда, имеющий следующие характеристики: радиус кривизны дифракционной решетки 500 мм, угол падения лучей на решетку -  $50,5^\circ$ , рабочий спектральный диапазон 170...420 нм, размер заштрихованной поверхности  $50 \times 40$  мм<sup>2</sup>. Классическая дифракционная решетка, т.е. решетка, имеющая прямолинейные эквидистантные штрихи, имеет в этой схеме следующие aberrации: для 295 нм максимальное значение aberrации в меридиональной плоскости составляет  $\delta y'_m = 0,036$  мм, в сагиттальной плоскости  $\delta y'_s = 0,585$  мм,  $\delta z' = 19,563$  мм; для 170 нм:  $\delta y'_m = 0,02$  мм,  $\delta y'_s = 0,818$  мм,  $\delta z' = 18,955$  мм; для 420 нм:  $\delta y'_m = 0,041$ ,  $\delta y'_s = -0,307$  мм,  $\delta z' = 23,553$  мм. Для уменьшения aberrаций заштрихованная поверхность вогнутых классических решеток обычно диафрагируется по высоте штриха, что приводит к значительным энергетическим потерям.

При записи решетки в гомоцентрических пучках (точечными источниками) спектрограф имеет следующие aberrации: для 295 нм  $\delta y'_m = 0,006$  мм,  $\delta y'_s = -1,052$  мм,  $\delta z' = 0,02$  мм; для 170 нм  $\delta y'_m = 0,006$  мм,  $\delta y'_s = -0,147$  мм,  $\delta z' = 7,36$  мм, для 420 нм  $\delta y'_m = 0,01$  мм,  $\delta y'_s = -1,083$  мм,  $\delta z' = 3,867$  мм. Для центра спектрального диапазона астигматизм исправлен практически полностью, на краях диапазона его величина значительно меньше, чем у классической дифракционной решетки. Однако величина сагиттальной комы является совершенно недопустимой.

Использование метода записи решеток в негомоцентрических пучках позволяет существенно улучшить aberrационные характеристики спектрографа. Степень коррекции астигматизма в этом случае такая же, как у голограммной решетки, записанной точечными источниками, а величина сагиттальной комы на порядок меньше. В таблице приведены aberrации спектрографа, рассчитанные по программе, позволяющей рассчитывать aberrации оптических систем, содержащих голограммные дифракционные решетки, с учетом их схем записи. Таким образом, с помощью этой программы в схеме работы спектрального прибора учитываются aberrации оптических систем, применяемых при записи решетки.

y	z	295 нм		170 нм		420 нм	
		$\delta y'$	$\delta z'$	$\delta y'$	$\delta z'$	$\delta y'$	$\delta z'$
25	0	-0,004	-0,086	0,007	-0,053	0,004	-0,083
17,5	0	0	-0,043	0,003	-0,026	0,003	-0,042
-17,5	0	-0,004	-0,033	-0,004	-0,019	-0,005	-0,034
-25	0	-0,009	-0,064	-0,010	-0,037	-0,013	-0,066
0	14	-0,031	-0,260	0,090	4,979	-0,057	2,497
0	20	0,075	-0,532	0,178	7,013	-0,124	3,402

Как видно из таблицы, применение голограммной дифракционной решетки, записанной в негомоцентрических пучках, позволяет существенно улучшить энергетические характеристики спектрографа без ухудшения его разрешающей способности.

1. Пейсахсон И.В. Оптика спектральных приборов. - Л.: Машиностроение, 1975. - 312 с.
2. Павлычева Н.К. Спектральные приборы с неклассическими дифракционными решетками. – Казань: Изд-во Казан. гос. техн. ун-та, 2003. – 197 с.

## Новый многоканальный спектрометр ВМК

**В.А. Лабусов, А.В. Михайлов, А.Н. Путьмаков, А.В. Бехтерев**

ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 630090, г. Новосибирск, а/я 376, [info@vmk.ru](mailto:info@vmk.ru)

Наиболее распространенными многоканальными спектрометрами для АЭС анализа с многоэлементными твердотельными полупроводниковыми детекторами излучения являются в настоящее время эшелле-спектрометры. Оптическая схема этих спектрометров рассчитана на матричные детекторы. К недостаткам схемы относятся необходимость уменьшения спектра до размеров детектора, приводящая к ухудшению качества спектральных линий и снижающая чувствительность спектрометра, а также неэффективность использования детектора из-за нелинейности дисперсии призмы.

В настоящее время более перспективно использование линейных многоэлементных полупроводниковых детекторов. На их основе "ВМК-Оптоэлектроника" создан анализатор МАЭС (зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под №21013-01), который в течение десяти лет успешно заменяет ФЭУ и фотопластинки в отечественных и зарубежных спектрометрах. Однако в ряде случаев оптическая схема и конструкция этих спектрометров ограничивают возможности аналитического комплекса. Анализ оптических схем свидетельствует о том, что по совокупности предъявляемых требований (спектральный диапазон, разрешающая способность, светосила) для создания многоканального спектрометра с анализатором МАЭС в наиболее полной мере удовлетворяет оптическая схема Пашена – Рунге с вогнутой дифракционной решеткой со скомпенсированным астигматизмом. По техническому заданию "ВМК-Оптоэлектроника" в ГОИ была изготовлена новая вогнутая дифракционная решетка ВМК-2 со скомпенсированным астигматизмом со следующими параметрами: радиус кривизны - 1м, количество штрихов на мм - 2400, угол блеска - 220нм, размер заштрихованной части 60\*50мм.

На рис. 1 приведен участок спектра в районе 334 нм, полученный на новой дифракционной решетке ВМК-2 в сравнении с известными решетками [1].

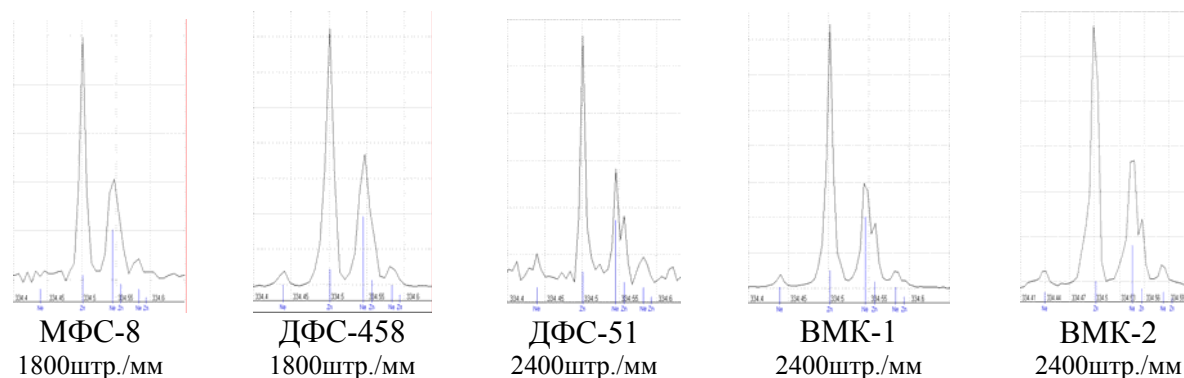


Рис.1

На рис. 2 показана зависимость ширины спектральных линий на полувысоте от длины волны, а на рис. 3 показаны зависимости интенсивностей спектральных линий, полученных

на исследуемых решетках от длины волны по отношению к МФС-8. Из рисунков видно, что решетка ВМК-2 обладает высокой светосилой и хорошей разрешающей способностью. На ее основе был создан спектрометр (рис. 4).

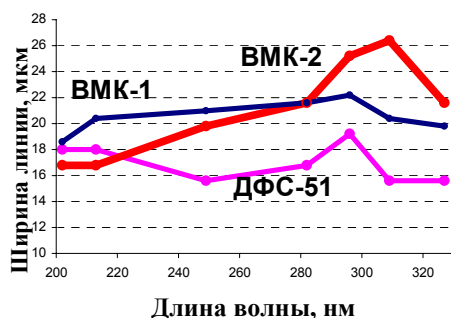


Рис. 2

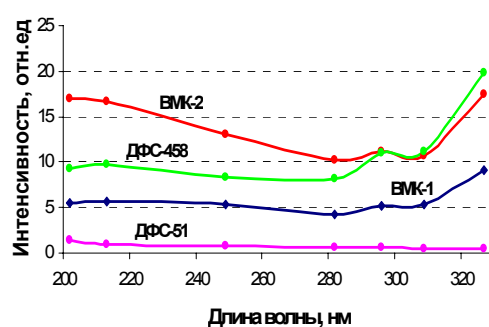


Рис. 3

По сравнению с приборами, построенными по той же оптической схеме (МФС-8 производства ЛОМО, С-Петербург; ДФС-458 – КОМЗ, Казань; Сiros- фирмы Spectro), новый спектрометр имеет лучшую обратную линейную дисперсию -  $4 \text{ \AA}/\text{мм}$  и светосилу. Малый температурный сдвиг спектральных линий - менее  $2 \text{ мкм}/^\circ\text{C}$  и термостабилизация анализатора МАЭС обеспечивают стабильность параметров спектрометра. Широкий спектральный диапазон - 190-450нм, регистрируемый 44000 фотодиодами при разрешающей способности  $0,12 \text{ \AA}$  расширяет возможности атомно-эмиссионного спектрального анализа, и совместно с программой АТОМ позволяет использовать его как для рутинного анализа материалов на производстве, так и для разработки аналитических методик.

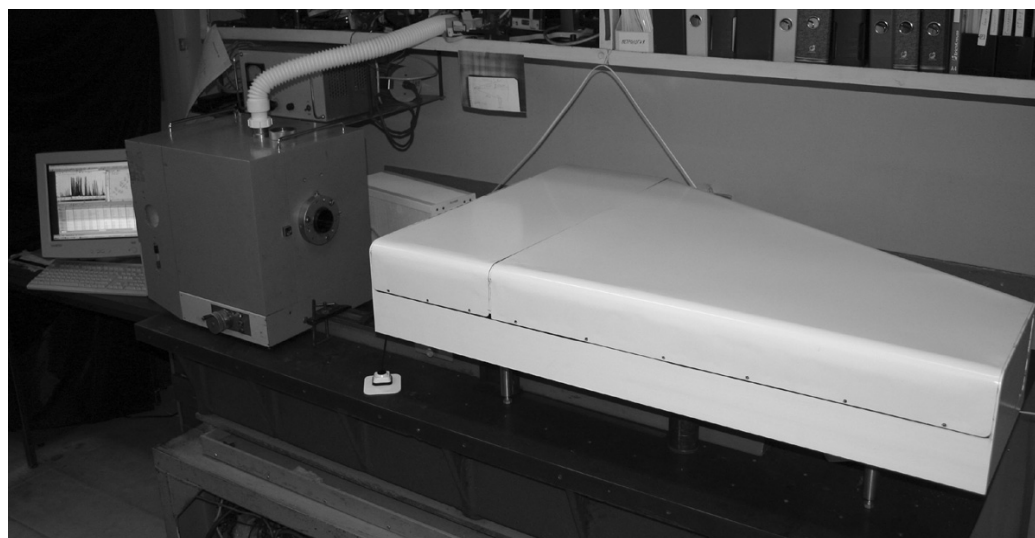


Рис. 4

1. В.А. Лабусов, А.В. Михайлов. Исследование характеристик новой дифракционной решетки // Материалы 4 Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (Новосибирск, 19-21 августа 2003).

## Генераторы возбуждения для спектрального анализа.

Е.М. Мандрик, В.В. Ращенко, М.В. Видюк  
ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

В настоящее время спектральные лаборатории для получения атомно-эмиссионных спектров широко используют источники возбуждения (ИВС), основной принцип которых состоит в использовании балластного сопротивления для получения рабочего тока. В электрической схеме генератора отсутствует стабилизация амплитуды тока, а регулировка осуществляется ручным переключением реостатов и реактивных элементов – емкостей и индуктивностей.

Типичная потребляемая мощность для тока в 10А составляет 2 кВт, при этом непосредственно в разряд расходуется, в зависимости от частоты импульсов, около 300-600 Вт. КПД эксплуатации таких ИВС составляет 10-20%. Остальная мощность рассеивается в тепло, уменьшая надежность и нарушая температурный режим в лабораторном помещении. Часто случающееся в условиях крупного производства изменение напряжения в питающей сети переменного тока приводит к изменению рабочего тока, вызывающее, в свою очередь, «уход» градуировочных зависимостей спектрометров, что приводит к повышенному расходу материала контрольных образцов на перекалибровку.

Перечисленные недостатки генераторов с балластной схемой отсутствуют в специально созданном универсальном спектроаналитическом генераторе «Шаровая Молния», современная электронная схема которого обеспечивает высокую стабильность тока дугового и искрового разрядов и высокий КПД при малых габаритах. Стабильность параметров рабочего тока при изменении питающего напряжения позволяют в обычных заводских условиях круглосуточно обеспечивать высокую воспроизводимость результатов анализа.

Компьютерное управление позволяет оперативно выбирать и комбинировать режимы работы генератора для получения наиболее оптимальных условий возбуждения спектров разнообразных проб – порошков, благородных металлов, сплавов на медной и алюминиевой основе и т.д.

Современные электронные компоненты, а также отсутствие внешних коммутационных устройств и дополнительных разрядников, обеспечивают надежную длительную работу генератора и снижают эксплуатационные расходы при его обслуживании.

Генератор «Шаровая Молния» в отличие от других генераторов построен на твердотельной элементной базе. Схемотехнические решения, применённые в нём, позволяют достичь необходимой мощности, высокой стабильности, надежности, экономической эффективности при малых габаритах устройства. Цифровое управление генератором обеспечивает точность установки и стабильность управления параметрами, позволяет синхронизировать и управлять внешними комплексами.

## **Применение МАЭС для атомно-эмиссионного спектрального определения свинца в крови**

Дробышев А.И.

Санкт-Петербургский Государственный Университет

Техногенное загрязнение окружающей среды оказывает все большее воздействие на здоровье людей. К категории наиболее опасных загрязняющих воздух, воды и почвы веществ относятся тяжелые металлы и их химические соединения, которые являются ксенобиотиками и оказывают прямое негативное действие на здоровье человека. Так, например, свинец и целый ряд его соединений (ацетат, фосфат, тетраэтилат) являются весьма сильными мутагенными и канцерогенными веществами. При длительном воздействии на организм они могут инициировать появление злокачественных образований почек и легких, оказывать отрицательное воздействие на репродуктивную функцию людей, а также вызывать задержку умственного развития детей. В связи с этим весьма актуальной является задача по разработке доступных и эффективных методик определения содержания свинца в крови людей для диагностики свинцового отравления и контроля в процессе лечения.

Разработанная нами методика атомно-эмиссионного спектрального анализа крови реализована на приборе МФС-8 с вогнутой дифракционной решеткой 1800 шт/мм, создающей обратную линейную дисперсию 0,55 нм/мм. Вместо выходных щелей и регистрирующих фотоэлектронных умножителей в МФС-8 был установлен многоканальный твердотельный детектор МАЭС-10, производимый "ВМК-Оптоэлектроника" (г. Новосибирск). Светочувствительная сборка длиной около 26 см, состоящая из 8 фотодиодных линеек, была установлена на окружности круга Роланда спектрального прибора. Спектральный интервал регистрируемого излучения имел протяженность от 197 нм до 342 нм. Светочувствительные элементы (пиксели) фотодиодных линеек имеют ширину 12,5 мкм и высоту 1 мм. Регистрация спектров анализируемых проб, их визуализация на мониторе компьютера и обработка спектральной информации осуществляется с помощью программы "Атом", которой комплектуется МАЭС-10.

Методика анализа включает в себя предварительную подготовку проб путем высушивания образца крови объемом 1 мл при температуре 105 °С и последующего озоления в муфельной печи при 500 °С. Полученную золу (10 мг) смешивали и перетирали с угольным порошком в соотношении 1:1. Навески смеси по 5 мг помещали в кратеры (диаметр 2 мм, глубина 2 мм) трех угольных электродов, которые затем поочередно устанавливали в штатив



дугового источника света для последующего возбуждения спектра. Возбуждение спектра проб осуществлялось в униполярной дуге переменного тока с помощью генератора ИВС-28. Сила тока дугового разряда составляла 20 А. В качестве аналитической использовали спектральную линию Рb 283,3 нм.

Для градуировки анализа проб золы крови готовились образцы сравнения на основе угольного порошка с добавкой хлористого натрия. Содержание свинца в образцах сравнения составляло 2,0; 4,0; 8,0; 16 ppm. Градуировочные зависимости строились в координатах: логарифм концентрации определяемого элемента, логарифм интегральной интенсивности аналитической линии за вычетом интенсивности спектрального фона под ней. Построение градуировочного графика и вычисление по нему концентраций свинца в проанализированных образцах крови с учетом коэффициентов озоления производились программой "Атом". Статистическая обработка результатов определения концентрации свинца и печать отчета по анализу также выполняется с помощью ПО "Атом".

Оценка сходимости и воспроизводимости методики анализа крови на свинец была проведена на семи образцах. Для анализа готовились две пробы каждого образца, озоление которых производилось в разные дни. Результаты анализа ( $C_1$  и  $C_2$ ) этих проб по трем параллельным измерениям и 95%-й доверительный интервал для каждой из них, характеризующий сходимость методики, приведены в таблице. В последнем столбце таблицы приведены разности результатов  $\Delta$ , которые характеризуют воспроизводимость методики.

Табл. Экспериментальные данные для оценки сходимости, воспроизводимости и правильности методики

№ образца	$C_1$ , мкг/л	$C_2$ , мкг/л	$\Delta$ , мкг/л
1	$6,4 \pm 0,4$	$6,8 \pm 0,4$	0,4
2	$4,7 \pm 0,8$	$5 \pm 1$	0,3
3	$5 \pm 1$	$5,7 \pm 0,6$	0,7
4	$14 \pm 2$	$15 \pm 3$	1
5	$18 \pm 3$	$20 \pm 3$	2
6	$15 \pm 3$	$16 \pm 3$	1
7	<b><math>8 \pm 1</math></b>	<b><math>10 \pm 1</math></b>	<b>2</b>

Оценка правильности разработанной методики была проведена путем сравнения результатов определения концентрации свинца в международном стандартном образце LOT 039 с аттестованным содержанием свинца ( $7,1 \pm 0,5$ ) мкг/дл. Результаты определения концентрации свинца в этом образце приведены в нижней строке таблицы.

## **Разработка методики анализа платинородиевых сплавов с использованием МАЭС**

ОАО "Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов"

И. Б. Курбатова, М. Д. Лисиенко, Е. Ю. Петреева

620014 Екатеринбург, пр. Ленина, 8, ОАО «ЕЗ ОЦМ»

Е – MAIL: [triod@r66.ru](mailto:triod@r66.ru)

В лаборатории спектрального анализа ЕЗ ОЦМ существовало несколько методик анализа платинородиевых сплавов на примесные компоненты, требующие применения комплектов стандартных образцов с различным содержанием родия.

Так, определение массовой доли примесей в платиновых сплавах с 5-10 % родия проводилось по аттестованной методике (глобульная дуга) с использованием комплекта СОП состава ПлРд-7, а с 20 % родия – СОП состава ПлРд – 20. Определение содержания примесей в сплавах состава ПлРд-30 проводили по ГОСТ 12556.2-82 из кусков, используя градуировку по комплекту СОП состава ПлРд-30. В платинородиевых сплавах контролировали 4 примеси (палладий, иридий, золото и железо), согласно ГОСТ 13498-79.

Современные ТУ предъявляют более жесткие требования к химическому составу платинородиевых сплавов. В настоящее время требуется проводить анализ этих сплавов на 15 элементов, тогда как не все имеющиеся комплекты СОП состава ПлРд соответствуют этим требованиям.

В связи с пересмотром ТУ и полной модернизацией оборудования лаборатории, возникла производственная необходимость в разработке унифицированной методики анализа ПлРд сплавов, позволяющей по единому комплекту СО анализировать платинородиевые сплавы различного состава.

Предложена унифицированная методика, которая позволяет проводить анализ широкого круга сплавов (5-30 % родия) в одинаковых условиях, используя для построения градуировочных зависимостей комплект СОП состава ПлРд-7. Методика основана на испарении и возбуждении атомов пробы из глобулы в дуговом разряде постоянного тока с фотоэлектрической регистрацией спектра с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС).

Выбраны оптимальные условия возбуждения спектров, рекомендованы аналитические пары линий определяемых элементов и установки для измерения их интенсивности. В ходе разработки методики были изучены кривые выгорания примесей и установлено, что характер испарения примесей из платинородиевых сплавов с разным содержанием родия аналогичен.

При увеличении содержания родия отмечено непропорциональное снижение интенсивности линий платины, что можно объяснить различием в температурах плавления основных компонентов сплава. Именно из-за того, что во всех методиках платина выполняла роль элемента сравнения, градуировочные зависимости для примесей в сплавах разного типа резко отличались друг от друга. Показано, что для всех примесей, кроме иридия, используя абсолютное значение интенсивности линий за вычетом фона, возможен учет состава сплава без каких-либо дополнительных операций. В случае иридия получены удовлетворительные результаты, когда элементом сравнения служит платина.

Метрологические характеристики предлагаемой методики не уступают приведенным в имеющихся методиках анализа платинородиевых сплавов.

В настоящее время исследуется возможность анализа платинородиевых сплавов по комплексу ГСО состава платины.

## **Разработка методики анализа платиноиридиевых сплавов с использованием МАЭС**

ОАО "Екатеринбургский завод обработки цветных металлов"

И. Б. Курбатова, М. Д. Лисиенко, Е. Ю. Петреева

620014 Екатеринбург, пр. Ленина, 8, ОАО «ЕЗ ОЦМ»

E-MAIL: triod@r66.ru

Важными объектами анализа спектральной лаборатории ОАО "ЕЗ ОЦМ" являются платиновые сплавы, содержащие от 5 до 30 % иридия.

Ранее в лаборатории завода существовало несколько спектральных методик анализа этих сплавов, каждая из которых требовала для построения градуировочных графиков комплект СОП с макросоставом, максимально соответствующим составу анализируемых проб.

Исчерпание имеющегося запаса СОП состава сплавов ПЛИ, а также полная модернизация лаборатории на базе МАЭС предопределили постановку задачи этой работы – создание унифицированной эмиссионно-спектрометрической МКХА, позволяющей по единому комплексу СО анализировать платиноиридиевые сплавы различных составов.

Разработку унифицированной МКХА осуществляли на спектральной установке, в состав которой входили модернизированный МАЭС квантометр НА-12 фирмы "BAIRD" и дуговой среднечастотный генератор "Везувий". Основные операционные условия разрабатываемой методики соответствовали условиям ранее аттестованной методики определения

примесей в платине. Условия возбуждения спектров – глобульная дуга постоянного тока силой 12 А, масса навески металла 100 мг, время экспозиции - 60 с.

Теоретически спрогнозировать пригодность линий примесей для выполнения определений оказалось практически невозможно. Графический способ представления спектра, реализованный в программе "АТОМ", и возможность совмещения спектров различных проб на одном графике, позволили достаточно легко из большого количества линий, используемых при анализе платины, выбрать в качестве рабочих относительно свободные от наложения иридия.

При разработке методики рассматривали крайний случай – сплав состава ПЛИ-30, чтобы затем условия распространить на сплавы с меньшим содержанием иридия.

Сравнение кривых испарения примесей из платины и сплава ПЛИ-30 показало, что подавляющее большинство примесей не меняют характер своего выгорания в присутствии иридия и за время 60 с практически полностью испаряются из навески. Наибольшие изменения в характере выгорания наблюдаются для алюминия и кремния. Для этих элементов с увеличением концентрации иридия происходит ускорение поступления в разряд, что приводит к возрастанию интенсивности их спектральных линий и, как следствие, завышению результатов измерений.

Уточнение выбранных условий измерений провели в ходе оценки показателей точности (правильности, прецизионности) методики по МИ 2335-2003 (метод с помощью набора образцов для оценивания). Для этого использовали две аттестованные смеси состава ПЛИ-30. Для всех элементов была изучена возможность определения по абсолютным и относительным (элемент сравнения – платина) значениям интенсивности. Показано, что наилучшие точностные характеристики достигаются при использовании в качестве аналитического сигнала абсолютных значений интенсивностей линий.

Предложена унифицированная методика определения серебра, золота, меди, железа, никеля, свинца, палладия, родия, сурьмы, олова и цинка в платиноиридиевых сплавах. МКХА предполагает использование для построения градуировочных зависимостей стандартных образцов аффинированной платины ранга ГСО (комплект СОПл-21), что повышает достоверность результатов анализа.

Предложенная методика не позволяет определять алюминий и кремний, в связи с этим планируется ее доработка.

Следует отметить, что выполненная работа трудоемка, и выполнить ее иными, чем МАЭС средствами, было бы практически невозможно.

## **Изготовление и аттестация Государственных стандартных образцов состава золота**

**Д.А. Сергиенко, С.А. Сафина**

ОАО “ЕЗ ОЦМ”, г.Екатеринбург, dsergienko @r66.ru

Группа по изготовлению и аттестации Государственных стандартных образцов была создана на ОАО “ЕЗ ОЦМ” в 1993 году. Основными задачами группы являются изготовление и аттестация стандартных образцов благородных и цветных металлов рангов МСО, ГСО и СОП, а также разработка методик анализа, необходимых для аттестации разрабатываемых комплектов.

В 2003-2004 году был изготовлен комплект ГСО состава золота Зл-25, предназначенный для градуировки спектральной аппаратуры, метрологической аттестации методик выполнения измерений (МВИ), а также контроля погрешностей МВИ. В настоящее время комплект находится на межлабораторной аттестации.

До внедрения МАЭС исследование однородности распределения примесей в дисперсных стандартных образцах проводилось атомно-эмиссионным методом анализа с фотографической регистрацией спектра, что занимало не менее 10 месяцев. Использование многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) позволило сократить время исследования однородности СО примерно в 10 раз. Кроме того, измерения на МАЭС предпочтительней ввиду большей точности и чувствительности. Это позволяет создавать СО с содержаниями примесей менее 1 ppm, что отвечает возросшим требованиям к чистоте выпускаемых металлов.

В настоящее время с использованием МАЭС проводится аттестация следующих комплектов ГСО: СрМ-825, СрМ-875, СрМ-925, Зл-17, PtRh-20, а также СОП – СрМ-0.2БИ и проходит контроль технологии изготовления комплектов ГСО: Пл-1, Пл-2, Пл-К, VSM0.

Таким образом МАЭС находит широкое применение в разработке методик и аттестации стандартных образцов, и является удобным средством, позволяющим ускорить производство стандартных образцов.

## **Методологические особенности создания эффективных методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов с применением МАЭС**

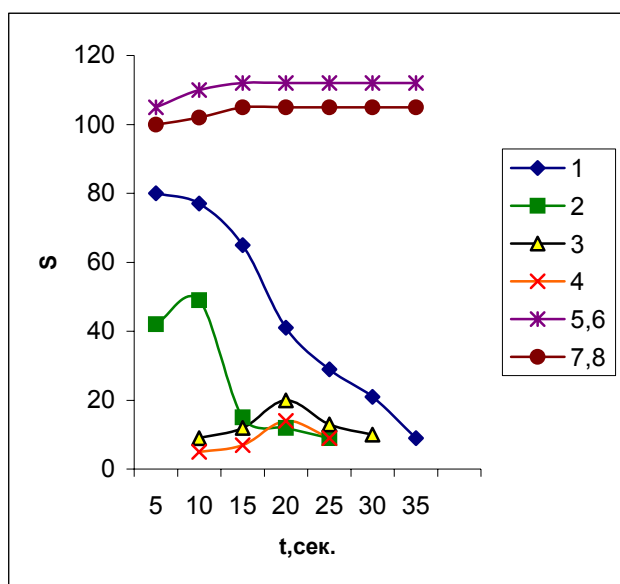
**В.И.Отмахов, З.И. Отмахова, Е.П.Абакумова, М.Ю.Вторущина, А.С.Вербицкая  
Томского государственного университета**

В последнее время большое внимание привлекают к себе конструкционные керамические материалы, находящие широкое применение в различных областях техники. В настоящее время на Томском Сибирском химическом комбинате разработана высокоэффективная технология синтеза оксидных плазмохимических порошков (ПХП). Она отличается высокой производительностью, позволяет получать порошки диоксида циркония, оксида алюминия, их смеси в широком диапазоне концентраций, а также порошки других оксидов и может обеспечивать массовое производство керамических изделий. Для получения керамики с наилучшими эксплуатационными характеристиками особая роль отводится аналитическому контролю на всех стадиях производства. Попадание неконтролируемых примесей, либо нарушение химического состава вводимых добавок с неизбежностью приводит к браку изделий. Для создания методик, позволяющих одновременно охватить весь спектр возможных примесей и установить точное содержание вводимых добавок, целесообразно использовать метод атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров. Основной задачей проводимых исследований являлось обоснование практической целесообразности предварительного термодинамического моделирования (ТДМ) химических процессов, ответственных за формирование аналитического сигнала. Предлагаемый подход позволяет создавать высокоэффективные методики химико-аналитического контроля керамических материалов, которые могут иметь важное значение как на стадии конструирования их состава, так и на стадии подбора условий синтеза. Моделирование проводилось с позиции материаловедения с учетом структурно-фазовых превращений в исследуемых системах.

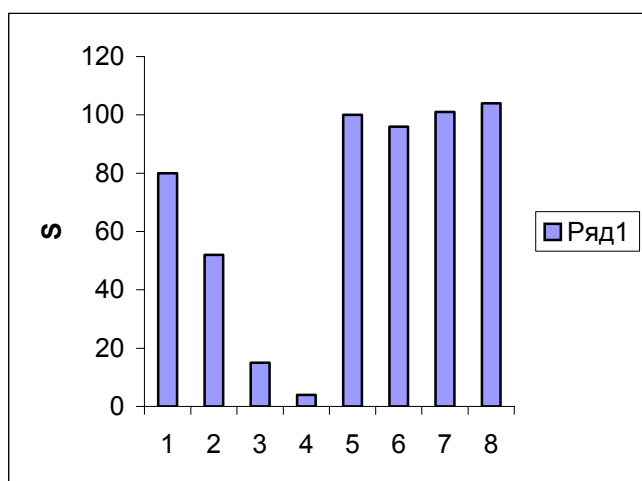
### **Моделирование химизма формирования аналитического сигнала**

В качестве объектов для моделирования процессов, ответственных за формирование аналитического сигнала, использовали ПХП и материалы на основе  $Al_2O_3$  после отжига, механической активации и спекания. Моделирование начато с построения кривых «испарение-возбуждение», получаемых разверткой спектра во времени (рис.1) и «диаграмм накопления» с постоянной экспозицией времени 25 с (рис.2). Кривые 1,2,3,4 (рис.1) и полосы накопления

аналитического сигнала 1,2,3,4 (рис.2) относятся к материалам на основе  $Al_2O_3$  разной природы, создающих различную скорость поступления атомов в зону разряда.



**Рис.1.** Зависимость оптической плотности  $S$  спектральных линий от времени поступления основного матричного элемента ( $Al$ ,  $\lambda=308,2$  нм) в зону дугового разряда: кривая 1 – ПХП- $Al_2O_3$  (хч); кривая 2 – ПХП- $Al_2O_3$  после сухой МА в течение 50 ч; кривая 3 – керамика ВК-95-1 (Новосибирский электровакуумный завод); кривая 4 – керамика из ПХП после сухой МА (Институт физики прочности и материаловедения РАН г. Томск); кривая 5 – ПХП- $Al_2O_3$  (хч) в смеси с графитовым порошком (ГП) (1:10); кривая 6 – ПХП- $Al_2O_3$  после сухой МА в смеси с ГП (1:10); кривая 7 – керамика ВК-95-1 в смеси с ГП (1:10); кривая 8 – керамика из ПХП в смеси с ГП (1:10).



**Рис.2.** Диаграмма насыщения аналитических сигналов основного матричного элемента  $Al$  в зависимости от формы его нахождения в исследуемом материале (время насыщения 25с).

Как видно из рис.1 и рис.2, формирование аналитического сигнала матричного элемента  $Al$  сильно зависит от формы нахождения  $Al_2O_3$  в исследуемом материале. Выход атомов  $Al$  из высокотемпературной фазы затруднен, что приводит к резкому ослаблению аналитических сигналов (рис.1– кривые 3,4; рис. 2 – диаграммы 3,4.). Неравномерность поступления атомов матричного элемента в зону разряда сильно влияет на формирование аналитических сигналов регламентируемых модификаторов и контролируемых примесей, случайным образом попавших на различных технологических стадиях получения керамики, что приводит к ухудшению точности результатов спектрального анализа. Для того, чтобы выяснить характер влияния природы исследуемого материала на формирование аналитических сигналов с целью подбора оптимальных условий проведения спектрального анализа, с помощью ИК-

спектроскопии и рентгенофазового анализа изучены структурно-фазовые модификации всех исследуемых образцов.

### Термодинамическое моделирование химизма формирования аналитического сигнала

Для создания единой методики прямого спектрального анализа керамических материалов, необходимо, прежде всего, стабилизировать основной аналитический сигнал матричного элемента вне зависимости от формы его нахождения в материале, чтобы устранить мешающее влияние при определении контролируемых примесей В, Si, Mg, Sr, Ca. Для изучения высокотемпературных процессов, протекающих при формировании аналитического сигнала, проводилось ТДМ с помощью многоцелевого программного комплекса «АСТРА», в основе которого лежит универсальный метод определения термодинамических характеристик равновесия произвольных гетерогенных систем по принципу максимума энтропии. На рис. 3 представлены результаты ТДМ химических процессов, протекающих при нагревании  $Al_2O_3$  от 1000 до 7000 К.

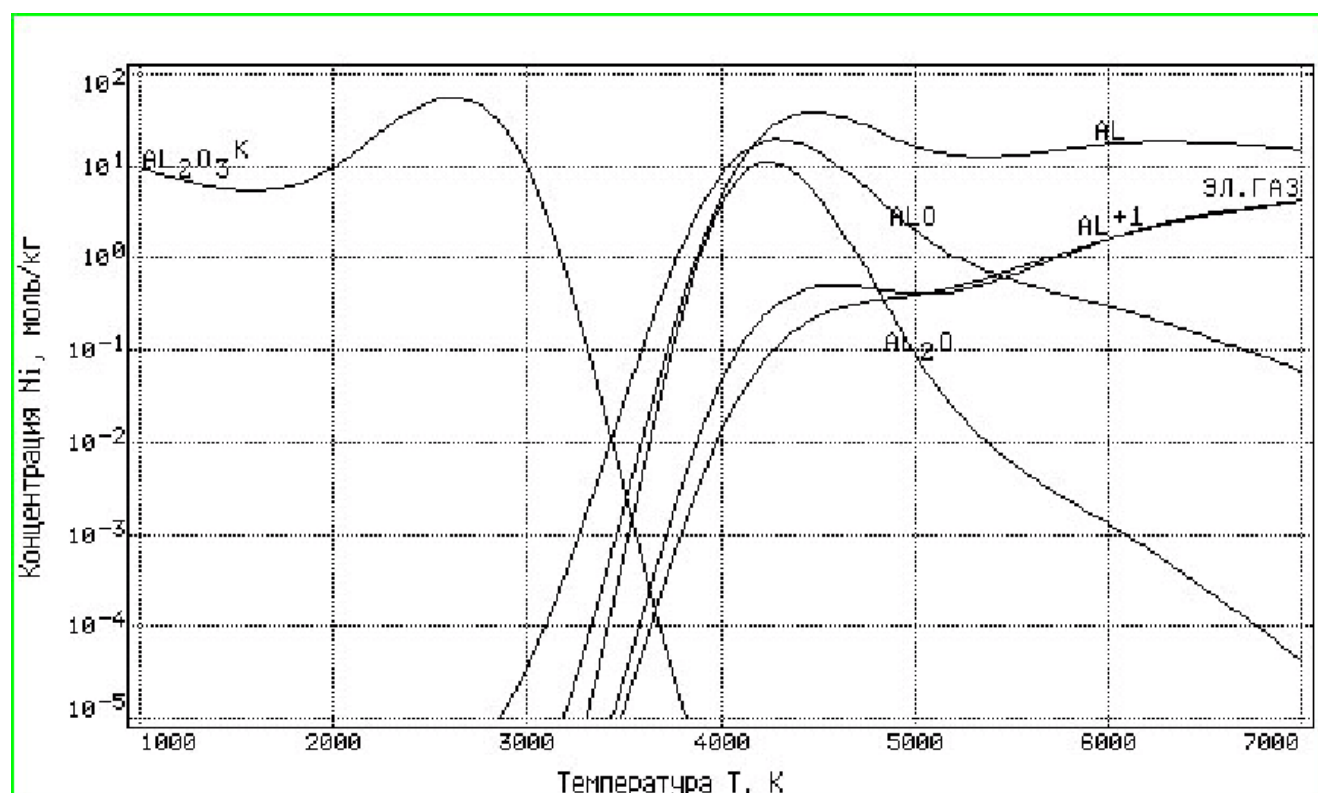
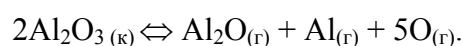


Рис. 3. Фрагмент ТДМ высокотемпературных процессов при нагревании  $Al_2O_3$ .



Температура плавления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 2300 К, после плавления он остается в жидкой конденсированной фазе до 4000 К, однако при 3000 К уже начинают интенсивно протекать процессы испарения его различных форм. Формирование аналитического сигнала в спектральном анализе связано прежде всего с атомизацией вещества. В результате моделирования установлено, что атомизация начинается при 3000 К, затем процесс стабилизируется, оставаясь постоянным до 7000 К. Конкурирующие процессы ионизации и образования электронного газа по интенсивности на несколько порядков меньше атомизации.

По результатам ТДМ следует предположить, что основной реакцией, определяющей формирование аналитического сигнала матричного элемента, является гетерофазная реакция разложения конденсированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до атомарного:



Очевидно, что для стабилизации аналитических сигналов следует увеличить скорость поступления атомов в зону разряда из высокотемпературных форм  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для этого необходимо подобрать реагент, способствующий восстановлению  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до атомарного состояния. ТДМ позволяет сделать вывод, что наилучшим восстановителем является графит, введение которого в состав пробы и соответственно в состав стандартных образцов значительно увеличивает величину аналитического сигнала матричного элемента (рис.4).

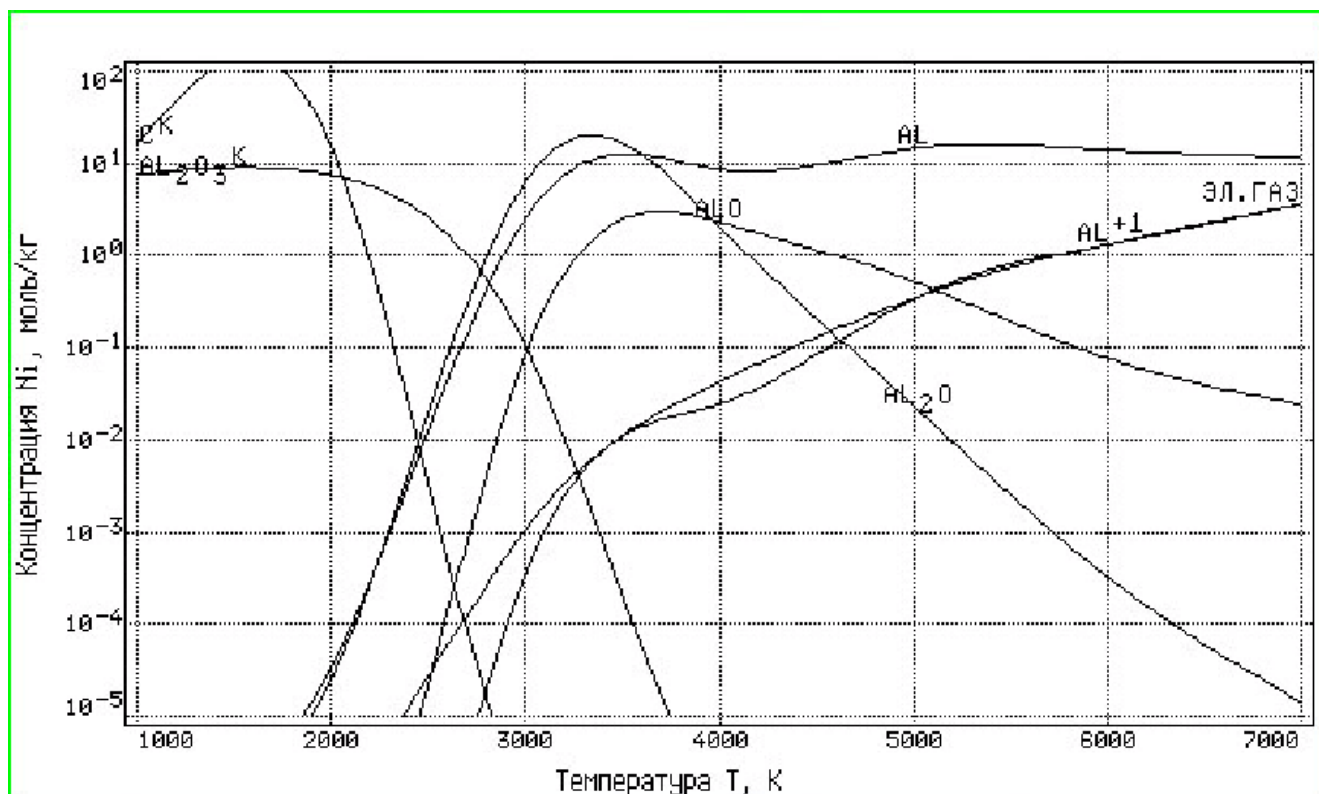


Рис.4. Фрагмент ТДМ высокотемпературных процессов при нагревании системы ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$ )

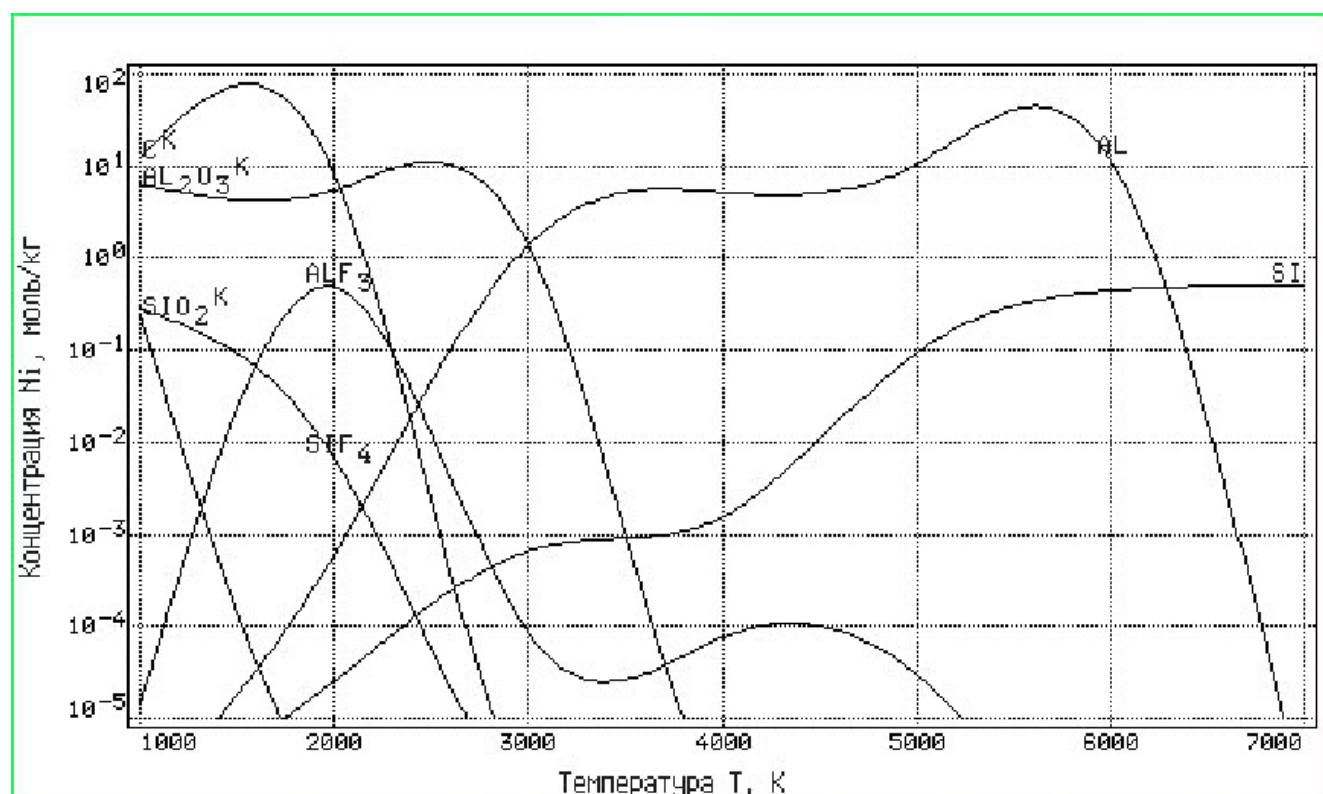
Из рисунка 4 видно, что образование атомарного Al в присутствии графита протекает более интенсивно по следующей реакции



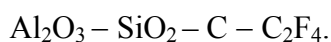
а температура его появления снижается почти на 1000 К.

Высказанное предположение подтверждено экспериментально, причем оптимальное соотношение определяемого вещества и графита в подвергаемой анализу пробе составляет 1:10. Такой ее состав позволяет усилить и стабилизировать сигнал, а также устранить негативные эффекты, связанные со структурно-фазовыми переходами в исследуемой системе.

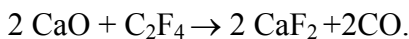
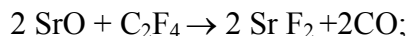
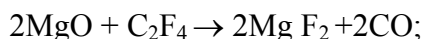
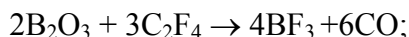
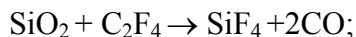
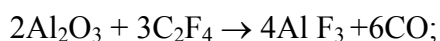
При низких концентрациях примесей дополнительное усиление сигналов достигается с введением в состав пробы и эталонов специальных носителей. Предварительный подбор носителей также осуществлялся с помощью ТДМ и последующей экспериментальной проверки. Наиболее эффективным носителем, усиливающим аналитический сигнал примесей, оказался фторопласт  $\text{C}_2\text{F}_4$ , вводимый в состав пробы и эталонов в количестве 5 мас.%. На примере атома кремния на (рис. 5) показан механизм процесса фторирования. Одновременно с примесями частично фторируется и матричный Al.



**Рис. 5.** Фрагмент ТДМ высокотемпературных процессов при нагревании системы



Усиление аналитических сигналов матричного элемента и контролируемых примесей B, Si, Mg, Sr, Ca. происходит вследствие протекания следующих реакций:



Теоретические предпосылки подтверждены экспериментальными результатами.

**Таблица 1.** Приписанные характеристики погрешности при анализе проб корундовой керамики на содержание В, Si, Mg, Sr, Ca, Fe, Cu методом АЭА (разбавление 1:10)

Определяемый элемент	Диапазон определяемых концентраций, мас. %	Приписанные характеристики			Диапазон определяемых концентраций в пересчете на оксиды, мас. %
		Погрешность $\Delta^*$ , %	Внутрилабораторная прецизионность $\delta^*_R$ , %	Систематическая составляющая погрешности, $\Delta^*_c$ , %	
Si (SiO <sub>2</sub> )	0,01-0,50	10,5	5,5	н.з.	0,02-1,0
В (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,01-0,20	12,0	6,0	н.з.	0,03-0,60
Mg (MgO)	0,01-0,20	11,5	5,9	н.з.	0,02-0,30
Sr (SrO)	0,01-0,20	11,0	5,8	н.з.	0,01-0,20
Ca (CaO)	0,01-0,20	11,0	5,8	н.з.	0,01-0,30
Fe (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,01-0,20	11,5	5,9	н.з.	0,01-0,30
Cu (CuO)	0,01-0,20	11,0	5,8	н.з.	0,01-0,30

\* Приписанные характеристики внутрилабораторной прецизионности, полученные в аккредитованной лаборатории мониторинга окружающей среды Томского государственного университета.

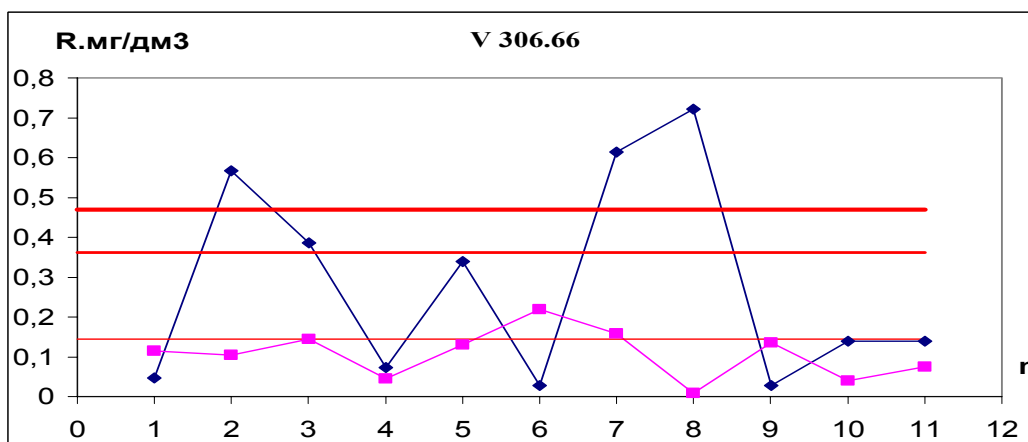
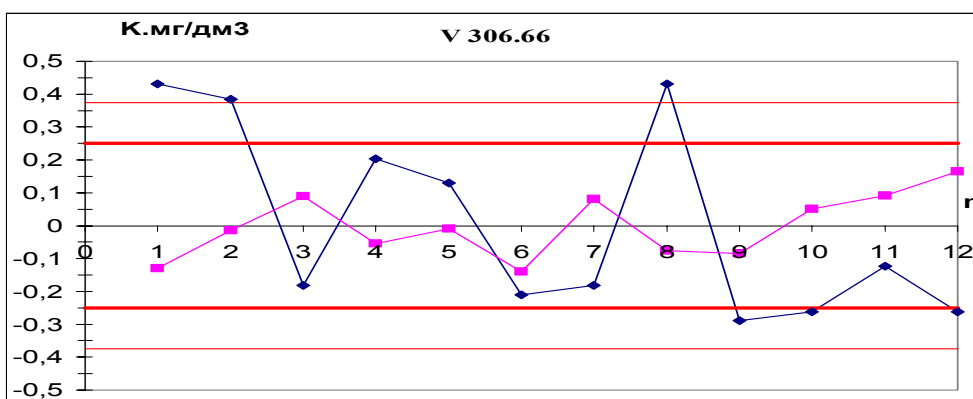
н.з. – систематическая составляющая погрешности незначима.

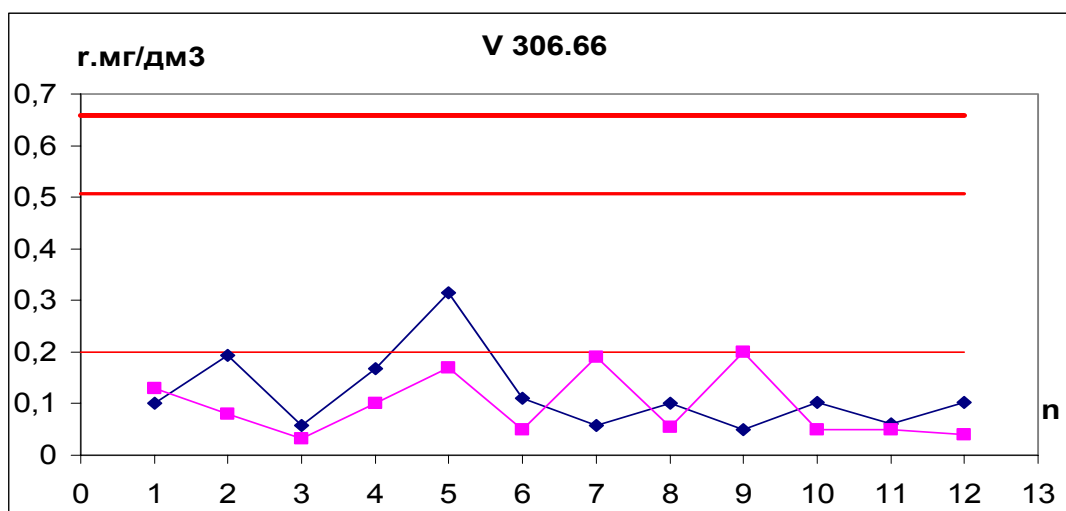
На заключительной стадии исследований проведена метрологическая аттестация разработанной методики по ГОСТ Р 8.563-96 (приложение № 2 от 2002) «Методики выполнения измерений» а так же с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионности) методов и результатов измерений». Методика предназначена для анализа проб корундовой нанокерамики и устанавливает порядок определения массовых концентраций методом АЭА с предварительным разбавлением пробы. Пробоподготовка состоит в разбавлении пробы буферной смесью графитового порошка с 5 мас. % C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> и последующей гомогенизацией на стадии разбавления. В состав ГСО вводится также носитель C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> в том же количестве, что и в пробу. В качестве источника возбуждения использовали универсальный дуговой генератор УГЭ-4, работающий в постоянно-токовом режиме с силой тока 12 А. Время экспозиции 25 с. Глубина электродов и их диаметр составляли 3,5 мм, верхний электрод был усечен на конус с площадкой 1 мм. Разложение света в спектр осуществляется с помощью

спектрографа ДФС-452 с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) и дугового генератора УГЭ-4. Спектры расшифровывали и обрабатывали с помощью программы «АТОМ».

### Методики выполнения измерений объектов окружающей среды

Кроме того, для оценки возможности применения приписанных характеристик погрешностей оцененных для методик с фотографической регистрацией при переходе на МАЭС проведены сличительные испытания. Так по водной методике с шифром ПНД Ф 14.1:2:4.13-95 проведен анализ раствора Ni, V, Cu, Pb, Mn с концентрацией 1 мг/дм<sup>3</sup>. Спектральный анализ с фотоэлектрической регистрацией проводился с использованием программы «АТОМ», что позволило существенно сократить число операций, автоматизировать построение калибровочных кривых, расчёт и представление результатов. Сличительные испытания проводились по нормативам точности, промежуточной прецизионности и повторяемости. Для оценки стабильности результатов анализа использованы контрольные карты Шухарта. Сличительные испытания показаны на примере атома ванадия.





В результате сличительных испытаний установлено, что систематическая погрешность в основном незначима на фоне случайного разброса полученных с помощью МАЭС результатов. Как видно из рисунков величина повторяемости и промежуточной прецизионности спектрального анализа с МАЭС значительно меньше, чем при фотографической регистрации. Уменьшение разброса результатов анализа, полученное по контрольным картам, показывает на значительное увеличение стабильности и точности проведения анализа. Т. о. регистрация спектров с использованием МАЭС даёт возможность в полной мере реализовать разработки, направленные на оптимизацию условий многоэлементного анализа с использованием разных параметров оптимизации, а также на повышение точности анализа и снижения предела обнаружения элементов. МАЭС даёт возможность одновременной регистрации и оцифровки спектра во всём диапазоне длин волн, доступном оптике спектрометров, а с помощью современных ПК аналитик получает результат анализа и его метрологические характеристики непосредственно после возбуждения спектров.

Работа выполнялась при финансовой поддержке гранта Министерства образования РФ Е02-12.6-375 «Термодинамическое моделирование плазменных процессов и его использование при разработке и совершенствовании методик анализа объектов окружающей среды методами атомно-эмиссионной спектроскопии»

## **Опыт использования анализатора МАЭС при анализе драгоценных металлов и сплавов на их основе в индуктивно-связанной плазме**

О.А. Избаш, О.А. Байрачная, Т.В. Кобелевская

ФГУП «Московский завод по обработке специальных сплавов»

В качестве основного метода контроля примесного состава драгоценных металлов используется атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым (искровым) возбуждением и фотографической регистрацией спектра (ГОСТ 27973; 28353; 16321; 17235; 16882; 12226; 12562 и др.). Метод обладает рядом преимуществ, среди которых экспрессность, возможность определения большинства элементов таблицы Менделеева.

Однако, основным недостатком его является громоздкая процедура фотографирования и обработка полученных спектров на фотопластинке, что делает метод уязвимым с точки зрения временного и человеческого факторов. В ЛКП МЗСС была проведена модернизация спектрального аналитического комплекса на базе спектрографа PGS-2 (Карл Цейс Йена), источника возбуждения дугового разряда (ИВС- 28) с заменой фотокассеты на анализатор МАЭС. Предложенная система детектирования позволила значительно снизить расход дорогостоящих стандартных образцов состава драгоценных металлов и проводить оперативный количественный и качественный анализ (время анализа сократилось в 5 – 6 раз). Кроме того, установленные метрологические характеристики анализа (повторяемость), полученные с использованием МАЭС, в ряде случаев превосходят данные, полученные с использованием фотографической регистрацией.

В ЛКП разработаны и внедрены следующие методики анализа:

1. Золото. Метод атомно-эмиссионного анализа с регистрацией спектра на многоканальном фотодиодном детекторе (новый ГОСТ Р взамен ГОСТ 27973.1-3, подписана окончательная редакция);
2. Определение фосфора в серебряных припоях методом атомно-эмиссионной спектрометрии.

Несмотря на перечисленные преимущества и достоинства, атомно-эмиссионная спектрометрия с возбуждением в электрическом разряде имеет серьезное ограничение: верхний диапазон определяемых содержаний в лучшем случае достигает 0,01%. Поэтому для определения основных и легирующих компонентов сплавов драгоценных металлов традиционно используется атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и атомно-абсорбционная спектрометрия. Причем первый метод является более привлекательным

благодаря экспрессности, возможности одновременного определения элементов, меньшей зависимости от матричных влияний, широкому динамическому диапазону  $10^3-10^5$ .

На базе спектрально-аналитического комплекса ICAP-61 (Thermo Jarell Ash, 1985 года выпуска) была проведена модернизация с заменой детектирующей системы с ФЭУ на многоканальный анализатор МАЭС. ICAP-61 - вакуумный квантометр с классической оптической схемой и вогнутой дифракционной решеткой с разрешающей способностью 0,031нм; на кругу Роланда с диаметром 750 нм расположены 38 аналитических каналов (24 элемента). В результате были устранены следующие принципиальные ограничения данного спектрометра:

- ограниченное количество определяемых элементов;
- возможность выбора аналитической линии в диапазоне 170–500 нм, свободной от прямых спектральных наложений.

Оптимизацию условий ИСП-АЭС определения проводили с использованием тестового образца – мультиэлементного раствора 3-х процентной соляной кислоты с содержанием определяемых элементов 1 мкг/мл и 10 мкг/мл

Предел обнаружения устанавливали по  $3\sigma$ -критерию как 3 стандартных отклонения сигнала холостой пробы:

$$C_{по} = \frac{3\sigma}{(I_c - I_0)} \cdot C_1$$

$C_{по}$  – предел обнаружения;

$\sigma$  – стандартное отклонение сигнала холостой пробы (в импульсах);

$I_c$  – интенсивность сигнала тестового образца (в импульсах);

$I_0$  – интенсивность сигнала холостой пробы (в импульсах);

$C_1$  – концентрация тестового образца.

В таблице 1 приведены оптимальные условия ИСП-АЭС определения.

Таблица 1

Параметры работы ICAP 61		
№	Параметр	Значение
1	Мощность генератора	1400Вт
2	Высота наблюдения	11мм
3	Время интегрирования	5 сек

В таблице 2 приведены сравнительные характеристики пределов обнаружения, полученные с применением ФЭУ и МАЭС, из которых следует, что в целом пределы обнаружения снизились в 2-5 раз.

Определяемый элемент	Пределы обнаружения ФЭУ, ppm	Пределы обнаружения МАЭС, ppm
Ag	5	1
Al	8	2
As	8	2
Au	5	2
B	5	2
Bi	5	2
Cd	2	1
Cu	2	1
Fe	6	2
Ge	8	2
Mg	5	2
Mn	2	1
Ni	2	2
Pb	4	2
Pd	4	2
Pt	6	2
Rh	3	2
Sb	8	2
Si	4	2
Sn	4	2
P	10	1
Zn	нет канала	2
Hg	нет канала	1
Ti	нет канала	2
Ru	нет канала	2
Ir	нет канала	2
Ca	нет канала	2
Cr	нет канала	2
Co	нет канала	2
Se	нет канала	2

Таким образом, модернизация дугового и плазменного спектральных комплексов с заменой системы детектирования (фотографическая и ФЭУ) на МАЭС и установкой программного продукта АТОМ позволило улучшить технические характеристики данного оборудования до уровня зарубежных аналогов последнего поколения, а по некоторым – превзойти их.



## **Аналитический контроль производства готовой продукции платины, палладия и золота с применением анализатора МАЭС**

Т.П. Землянко, Т.Г. Ильюша, К.В. Подорожняк, Э.В. Сорокатый  
ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»  
660027 Красноярск, Транспортный проезд, 1  
E-mail: [analit@knfmp.ru](mailto:analit@knfmp.ru)

ОАО «Красцветмет» – современное предприятие с полным циклом технологических процессов, позволяющих получать металлы платиновой группы, золото и серебро из различных видов первичного и вторичного сырья и изготавливать соли платиновых металлов промышленного и медицинского назначения, технические и ювелирные изделия из благородных металлов и сплавов на их основе.

Одной из составляющих ОАО «Красцветмет» является аффинажное производство, выпускающее аффинированные металлы платиновой группы (платина, палладий, родий, иридий, рутений и осмий), золото и серебро в виде слитков и порошка, соответствующих как требованиям ГОСТ, так и международным требованиям.

Для переработки поступающего на ОАО «Красцветмет» сырья применяется гидрометаллургическая технология, основными этапами которой являются процессы гидрохлорирования сырья, разделения, осаждения и восстановления благородных металлов.

Аналитический контроль производства готовой продукции аффинированных металлов (анализ промежуточных продуктов на всех переделах технологии) обеспечивает стабильные показатели как извлечения и чистоты готовой продукции, так и сроков переработки.

В связи с тем, что промежуточные продукты представляют собой соли, губку и порошок благородных металлов и как следствие не соответствуют по своим физическим характеристикам (плотность, электропроводность и т.д.) плавленому металлу, то для подготовки пробы к анализу необходимо провести операцию предварительной плавки, что увеличивает технологическое время анализа, снижает точность результата и существенно увеличивает стоимость анализа.

Проведение в Центральной заводской лаборатории ОАО «Красцветмет» модернизации спектрографического оборудования путем установки анализаторов МАЭС в комплекте с генераторами «Шаровая молния - 40» позволило решить вышеуказанные проблемы.

Анализ платиновой и палладиевой губки с применением анализатора МАЭС.

Спектрометрический метод анализа основан на переводе стружки или порошка палладия или платины в глобулу, испарении элементов примесей в дуге переменного или постоянного тока, в зависимости от содержания примесей, фотоэлектрической регистрации и измерении интенсивности спектральных линий элементов.

Были проведены работы по выбору режима возбуждения спектров. Так как при контроле технологии необходимо определять сравнительно большие массовые доли примесей ( $10^{-3}$  -  $10^{-2}\%$ ), была выбрана дуга переменного тока. Пробы в виде порошка помещаются в кратер графитового электрода. Верхним электродом служит графитовый стержень, заточенный на конус.

Спектры градуировочных образцов и анализируемых проб получали на спектрографе ДФС-458 с установленным анализатором МАЭС при следующих условиях: ширина щели 0,015 мм, освещение щели -трехлинзовым конденсором, ток переменный. Обжиг при силе тока 4 ампера- 3 сек, съемка при силе тока 8 А (экспозиция 500 мс, накопление в цикле - 30, длительность цикла – 30, количество циклов – 1, полная экспозиция - 15 сек). Больше время экспозиции нецелесообразно, т.к. идет усреднение по накоплениям.

Связь интенсивности линии с содержанием каждого элемента в пробе устанавливают с помощью градуировочного графика по градуировочным образцам (ГО) по алгоритму, заложенному в программном обеспечении МАЭС. Для учета возможных матричных влияний определение проводится с использованием линий внутреннего стандарта и фона.

Для того, чтобы учесть влияние состояния пробы, были изготовлены: комплект градуировочных образцов в виде порошка основы с добавлением мелкодисперсных порошков примесей и комплект образцов, приготовленных путем сплавления примесей с основой с дальнейшим переводением слитков в стружку. При построении градуировочных графиков выяснилось что, несмотря на то, что при зажигании дуги проба сплавляется на первой секунде и в дальнейшем поступление примесей в разряд происходит из капли расплава, графики, построенные по плавленным образцам, не совпадают с графиками, построенными по порошковым образцам. Для того, чтобы исключить это несоответствие, необходимо при построении градуировочных графиков учитывать линию сравнения. Линия сравнения должна быть не очень большой (чтобы не было переполнения ячеек) и не очень маленькой, в пределах 10 – 100 единиц.

Длины волн аналитических линий и линий внутреннего стандарта приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1.

Длины волн и интервалы значений массовой доли элементов  
для анализа платиновой губки

Определяемый элемент	Интервал значений массовой доли, %	Длина волны, нм	Линия внутреннего стандарта, нм
Палладий	от 0,003 до 0,050	302.7; 342.1	Pt 264,5
Родий	от 0,002 до 0,030	339.6	Pt 264,5
Иридий	от 0,003 до 0,050	269.4; 322.0	Нет
Рутений	от 0,003 до 0,050	287.4; 343.6	Нет
Золото	от 0,001 до 0,020	267.5; 312.2	Pt 264,5
Свинец		280.2; 283.3	Нет
Железо	от 0,001 до 0,050	259.9; 302.1	Pt 264,5
Сурьма	от 0,002 до 0,020	250.6; 288.1	Pt 264,5
Медь	от 0,001 до 0,020	324.7	Нет
Никель	от 0,001 до 0,006	339.2	Pt 264,5

Т а б л и ц а 2

Длины волн и интервалы значений массовой доли элементов  
для анализа палладиевой губки

Определяемый элемент	Интервал значений массовой доли, %	Длина волны, нм	Линия внутреннего стандарта, нм
Платина	от 0,003 до 0,050	265,9; 299,79	Pd 285.4
Родий	от 0,002 до 0,030	343,4	Pd 285.4
Иридий	от 0,003 до 0,050	266,4; 322.0	Pd 237.2 Pd 285.4
Рутений	от 0,003 до 0,050	298,89	Pd 285.4
Золото	от 0,001 до 0,020	267.5	Pd 285.4
Железо	от 0,001 до 0,050	259,9; 302.06	Pd 237.2 Pd 285.4
Сурьма	от 0,002 до 0,020	287,7	Pd 285.4
Медь	от 0,001 до 0,020	282,4; 327,4	Pd 285.4
Никель	от 0,001 до 0,006	301,2; 310,1	Pd 285.4

## Анализ золота технического с применением анализатора МАЭС.

При анализе золота аффинированного в порошке от каждой пробы набивают запрессовкой 2 тигля и сплавляют в корольки в печи сопротивления. Каждый королек расплющивается на наковальне в пластинку толщиной от 2 до 3 мм, который служит впоследствии электродом.

В качестве противоэлектрода используются графитовые стержни длиной от 30 до 50 мм, заточенные на усеченный конус.

### Т а б л и ц а 3

Длины волн и интервалы значений массовой доли элементов  
для анализа золотой губки

Определяемый элемент	Интервал значений массовой доли, %	Длина волны, нм	Линия внутреннего стандарта, нм
Платина	от 0,0003 до 0,020	265,9; 299,79	Au 355,3
Палладий	от 0,0003 до 0,020	340,4	Au 355,3
Железо	от 0,0005 до 0,003	259,9; 302,06	Au 355,3
Серебро	от 0,0005 до 0,020	338,2	Au 355,3

Таким образом, можно сделать заключение, что внедрение в практику Центральной заводской лаборатории ОАО “Красцветмет” анализаторов МАЭС в комплекте с генераторами “Шаровая молния - 40” позволило существенно уменьшить технологическое время анализа и снизить себестоимость аналитического контроля производства готовой продукции платины, палладия и золота.

В настоящее время Центральная заводская лаборатория ОАО “Красцветмет” ведет работы по внедрению анализаторов МАЭС в комплекте с генераторами “Шаровая молния - 40” в практику аналитического контроля производства готовой продукции металлов-“спутников” (родия, иридия и рутения).

## **Опыт внедрения анализаторов МАЭС в ЦЗЛ ОАО “Красцветмет”**

Т.П. Землянко, Т.Г. Ильюша, К.В. Подорожняк, Э.В. Сорокатый  
ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»  
660027 Красноярск, Транспортный проезд, 1  
E-mail: [analit@knfmp.ru](mailto:analit@knfmp.ru)

В настоящее время, в ЦЗЛ и цеховых лабораториях, для анализа готовой продукции и промпродуктов нашего предприятия используются спектрографы ДФС-8, ДФС-458 и ИСП-30 с источниками возбуждения спектра ИВС-28.

Решение провести модернизацию спектрографического оборудования путем установки анализаторов МАЭС и замены источников возбуждения ИВС-28 на спектроаналитические генераторы “Шаровая молния” вызвано следующими причинами:

1. Для анализа готовой продукции и промпродуктов ОАО “Красцветмет” используются спектрографы ДФС-8, ДФС-458 и ИСП-30 с источниками возбуждения спектра ИВС-28. Фотопластинки со спектрами обрабатываются на микроденситометрах МД-100 (ГДР). Имеющиеся в наличии микроденситометры имеют 100% износ. На сегодняшний день микроденситометры сняты с производства, запасные части к ним не поставляются.

2. Необходимость снизить пределы обнаружения при анализе примесных элементов в готовой продукции ОАО “Красцветмет”, сократить технологическое время анализа, увеличить число определяемых элементов.

При выборе вышеуказанного оборудования рассматривались следующие предприятия производители фотоэлектрических приставок: ООО “Морс” (г. Троицк, московская область), ООО НПП “Славна” (г. Заречный, Свердловская область), ЗАО “Спектральная лаборатория” (г. Санкт-Петербург), ЗАО “ОКБ Спектр” (г. Санкт-Петербург) и ООО “ВМК-Оптоэлектроника” (г. Новосибирск). Выбор в пользу оборудования производства ООО “ВМК-Оптоэлектроника” был сделан по следующим основным причинам:

1. Наиболее совершенное, из всех представленных, программное обеспечение “Атом”.
2. Наличие Сертификата Госстандарта России RU.C.27.003A № 9760 и регистрации Государственном реестре средств измерений (№ 21013-01).
3. Многофункциональный спектроаналитический генератор “Шаровая молния” обеспечивает все требуемые режимы возбуждения (дуга постоянного и переменного тока, высоковольтная и низковольтная искра).

Первый этап модернизации был проведен в июле 2001 года по Договору № 150-455/01 от 21.02.01 г. с ООО “ВМК-Оптоэлектроника” и заключался в модернизации трех спектрографов. Модернизация проведена успешно, градуировочные графики построены и воспроизведены действующие методики по анализу платины, палладия и серебра. Специалисты ЦЗЛ и цеха 14 прошли обучение в г. Новосибирске.

Второй этап модернизации заключался в проведении модернизации спектрографа ДФС-458 и замене источника ИВС-28 на спектроаналитический генератор “Шаровая молния-40” (ООО “ВМК-Оптоэлектроника”, г. Новосибирск). В сентябре 2002 года специалисты ООО “ВМК-Оптоэлектроника” передали в ЦЗЛ во временное пользование анализатор МАЭС и генератор “Шаровая молния-40” с целью проведения работ по исследованию возможности анализа готовой продукции платины модернизированным спектрографом ДФС-458 в комплексе с генератором “Шаровая молния-40”.

Работы проведены, исходя из полученных результатов, можно указать следующие основные преимущества модернизированного спектрографа ДФС-458 в комплексе с генератором “Шаровая молния-40”:

#### По сравнению с ARL 4460

Значительно большее количество определяемых примесей и более низкие значения. Более широкий спектральный диапазон. Значительная разница в стоимости оборудования.

#### По сравнению с ДФС-8

Значительно большее количество определяемых примесей и более низкие значения. Более широкий спектральный диапазон. Сокращение технологического времени анализа в **84 раза** за счет исключения операции обработки фотопластины, фотометрирования, построения градуировочных графиков и расчета, сокращение количества снимаемых спектров. Сокращение в **25 раз** количества потребляемых стандартных образцов платины, что дает экономию только по платине **480 грамм** за год, что составляет порядка **9 тысяч долларов**

За время проведения работ по внедрению в практику анализаторов МАЭС, специалистами ОАГП ЦЗЛ была разработана “Инструкция по определению примесей в платине с применением анализатора МАЭС”, “Инструкция по определению примесей в палладиевой губке с применением анализатора МАЭС” и “Инструкция по определению примесей в золоте техническом с применением анализатора МАЭС”.

В настоящее время Центральная заводская лаборатория ОАО “Красцветмет” ведет работы по внедрению анализаторов МАЭС в комплексе с генераторами “Шаровая молния - 40” в практику аналитического контроля производства готовой продукции металлов-“спутников” (родия, иридия и рутения).

В 2005 году планируется:

1. Внедрить в практику анализа спектрометр с Двухструйным дуговым плазмотроном с целью обеспечения аналитического контроля выпуска готовой продукции чистотой 99,999 %.
2. Создать автоматизированное рабочее место инженера, позволяющее осуществлять контроль за работой всех анализаторов МАЭС, вести статистический учет и обеспечивать передачу результатов анализа в производственные цехи.

**Идеология программного обеспечения**  
**созданного в соответствии с требованиями ГОСТ Р 5725 – 2002 по**  
**ВНУТРИЛАБОРАТОРНОМУ КОНТРОЛЮ КАЧЕСТВА**  
**определения содержания элементов атомно-эмиссионным спектральным методом**  
**на приборах с анализатором "МАЭС"**

Г.И. Пешехонов

ЛНХ ОЗП УЛИР ОАО «АВТОВАЗ», Тольятти

## **1. Общие положения**

Программное обеспечение (ПО) должно организовывать, в основном автоматически, внутрилабораторный контроль качества результатов спектрального анализа (КСА) материалов широкого класса на приборах с системой "МАЭС" и, в первую очередь, сплавов.

**Цель** проведения внутрилабораторного контроля качества результатов КСА - обеспечение точности результатов спектрального анализа и, в конечном счете, замена процедуры разовой поверки (калибровки) прибора [7].

В лаборатории должна быть принята система внутреннего контроля качества аналитических работ (ВККАР), состоящая из трех этапов – предупредительного (ПЛВК), оперативного (ВОК) и статистического (ВСК).

Данная система должна быть реализована и в ПО.

Контроль результатов анализа производится за отчетный период, обычно равный **месяцу** (ПО должно задаваться **вручную** любой отчетный период).

**2. Предупредительный контроль** (информация заносится обычно вручную, кроме температуры и профилирования).

2.1. Факторами, которые влияют на качество проведения аналитических работ и могут подвергаться ПЛВК, являются:

2.1.1. **Условия окружающей среды в помещении лаборатории** (где установлен прибор с МАЭС) - температура контролируется автоматическим, цифровым термометром, встроенным в прибор и регистрируется автоматически или по команде на контрольной карте (КК) средних результатов анализа (X - КК).

В случае отклонения от допускаемых значений температуры (от 20 до 26 °С), или изменения температуры более чем на 3 °С в час (градиент изменения температуры), должен подаваться сигнал звуком, «всплывающей» надписью и красным цветом в поле аналитической

программы о принятии или непринятии решения по прекращению выполнения анализов исполнителем.

**2.1.2. Работоспособность приборов и оборудования** [соблюдение сроков поверки (калибровки), случаи поломок, ремонта, профилактики, замены частей, юстировка оптической системы, изменение ПО и т. д. и т.п.] контролируется исполнителем и информация записывается вручную в электронной форме в специальный файл ПЛВК.

**2.1.3. Контроль стабильности градуировочных характеристик (ГХ) приборов с МАЭС** проводит исполнитель согласно инструкции по эксплуатации прибора с МАЭС.

Перед вводом в эксплуатацию, после капитального ремонта обязательно проводится так называемая «глобальная градуировка» прибора – съемка определенного набора ГСО, СОП и ввод в аналитическую программу новых ГХ по всем определяемым элементам.

Каждый случай построения ГХ фиксируется в файле ПЛВК с присвоением ему порядкового номера.

Изменение параметров ГХ по каждому элементу не должно превышать 10% для концентрации элемента в "рекалибровочном" образце ("рКО").

Обычно для возвращения к "твердому" графику берется "рКО" с содержанием элемента в верхней части (более 2/3) графика, поскольку считается, что дрейф ГХ из-за изменений условий работы прибора происходит только вращательный, а параллельное смещение незначительно.

**2.1.4. Контроль профилирования МАЭС** проводится автоматически по реперной линии (и/или реперным линиям) и передается автоматически в файл ... X – КК. xls при каждом случае профилирования.

**2.1.5. Условия и правила отбора образцов, их доставки, регистрации, хранения и подготовки для проведения анализа** проверяются исполнителями постоянно в процессе выполнения аналитических работ и записываются в дополнительные сведения по анализируемому образцу в файл ПЛВК, согласно оговоренной в инструкции процедуры и сложившейся профессиональной практике лаборатории.

**2.1.6. Аккуратность занесения результатов анализа в файлы ПЛВК и анализов исполнителем** проверяет руководитель работ ежемесячно с обязательным электронным визированием факта проверки в этом файле.

**2.1.7.** В зависимости от специфики работы лаборатории в файл ПЛВК могут и должны включаться и другие факторы, поэтому необходимо иметь резерв места и разделов в нем.

### **3. Внутренний оперативный контроль (ВОК)**



**3.1. ВОК - повторяемости (сходимости), правильности, «зоны переконтроля»** осуществляется и исполнителем и контролирующим его инженером в аналитической программе анализа конкретного материала по определяемым элементам путем оценки соответствия результата контрольной процедуры нормативам контроля. Нормативы контроля могут быть выражены в размахах и/или в других параметрах (например, в среднеквадратических отклонениях СКО - обозначается как  $Sg$  или  $\sigma_r$ ), а для правильности в значениях массовых долей определяемых элементов ( $\delta_{ГСО}$ ).

Различают исполнительский ВОК и инженерный ВОК.

### **3.2. Исполнительский ВОК**

**3.2.1. Исполнительский ВОК повторяемости (сходимости) r** проводится исполнителем путем оценки соответствия размаха результатов параллельных определений пробы нормативу  $r_n = Q(n) \times \sigma_r$ , ( $Q(n)$  – квантиль распределения размахов [9]).

$\sigma_r$  устанавливается в процессе построения ГХ и/или при аттестации методики, или по применяемой стандартизованной методике анализа.

ВОК повторяемости (сходимости) результатов параллельных определений осуществляется автоматически следующим образом:

а) например, как принято при выполнении атомно-эмиссионного спектрального анализа сталей, получены результаты двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$ . Вычисляем размах  $P = X_{\max} - X_{\min}$ . Если расхождение  $P$  для двух параллельных определений, не превышает норматива  $r_2 = 2,77 \sigma_r$ , то в качестве результата анализа выдается среднее арифметическое из двух параллельных определений  $(X_{\max} + X_{\min})/2$  с нижним индексом для концентрации  $C_2$ . (например,  $3,1_2$ ). В противном случае высвечивается средний результат красным цветом и предлагается повторить анализ;

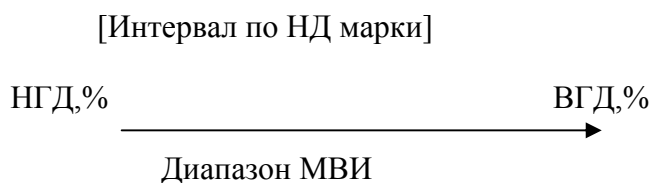
б) выполняют еще два параллельных определения. Если при этом размах  $P = (X_{\max} - X_{\min})$  результатов четырех параллельных определений равен или меньше по значению норматива  $r_4 = 3,63 \times \sigma_r$ , выдается среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений с нижним индексом для концентрации  $C_4$ . (например,  $3,1_4$ ). Если размах результатов четырех параллельных определений больше норматива  $r_4$ , то в качестве окончательного результата выдается медиана четырех результатов с нижним индексом для концентрации  $C_m$ . [располагают четыре результата в порядке возрастания  $X_1, X_2, X_3, X_4$ , складывают два средних результата  $(X_2 + X_3)$  и делят сумму пополам  $(X_2 + X_3)/2$ ].

3.2.2. **Исполнительский ВОК правильности** (только в случае наличия КО, опорного значения) – контроль стабильности показателей **правильности** проводится путем оценки соответствия отклонения  $\delta_i$  воспроизведенного значения  $y_i$  **соответствующего элемента в КО** от аттестованного  $\mu$  ( $\delta_i = y_i - \mu$ ) нормативам  $\delta_{ГСО}$  установленным заранее .

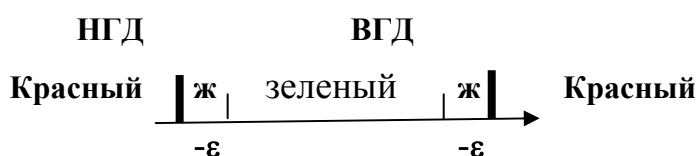
Если расхождение между аттестованным значением и результатом, полученным при выполнении анализа в выбранном **КО**, не превышает норматива  $\delta_{ГСО}$ , то результат анализа КО высвечивается **зеленым** цветом. "Всплывает подсказка" для выполнения всей последующей серии анализов на срок действия текущего профилирования и признания этой серии анализов годными.

3.2.3. **Исполнительский ВОК приближения к границе марки материала – попадание в "зону переконтроля"**. В каждой аналитической программе, по каждой марке материала, по каждому определяемому элементу фиксируются вручную или автоматически актуализируемые регулярно по мере изменений следующие данные:

- интервал допускаемых концентраций на марку материала по нормативной документации (НД) на него в виде нижней границы допуска (НГД) и/или в виде верхней границы допуска (ВГД);



- если погрешность анализа элемента задана в НД на методику одним значением для определенного диапазона концентраций действия методики и интервал концентраций элемента марки материала "лежит" в этом диапазоне, то для НГД и ВГД "зона переконтроля"  $\epsilon = 1,64 \times \sigma_R$  устанавливается как разность (НГД +  $\epsilon$ ) и/или (ВГД -  $\epsilon$ );



- в случае, если интервал концентраций элемента марки материала находится в разных диапазонах действия методики, то и погрешность будет иметь разные значения и соответствующим образом будут определяться различные значения "зон переконтроля"  $\epsilon$  для НГД и/или ВГД;

- если погрешность анализа элемента задана в НД на методику специальной формулой, то и  $\varepsilon$  будет различной, и будет вычисляться по следующим формулам автоматически:

$$\Delta = 1,96 \sigma_R; \Delta = KxС; \varepsilon = КС \sigma_R / 1,96$$

При получении результата анализа в "зоне переконтроля", он высвечивается **желтым** цветом и "всплывает" подсказка на повторение анализа на этой же пробе и/или в зависимости от принятой в лаборатории процедуры необходимы другие действия – передача на анализ по другой стандартизованной или арбитражной методике или запрос на анализ другой пробы.

При получении результата анализа вне границ марки материала, он высвечивается **красным** цветом и "всплывает" подсказка о запросе повторной пробы на анализ и/или какие-то другие действия по принятой в лаборатории процедуре.

**3.3. Инженерный ВОК (инВОК) стабильности показателя повторяемости (сходимости) результатов параллельных определений может** проводиться по правилам Весгарда из [6].

**ИнВОК** проводится путем оценки соответствия размаха результатов двух или четырех параллельных определений соответствующего контрольного образца (**КО**) для определяемых элементов в аналитической программе на приборе с МАЭС. Размах определяется по пункту 3.2.1.

При каждом выполнении анализа КО данные по размахам автоматически передаются по каждому элементу и отдельно для каждой аналитической программы в файл «инВОК повторяемости ...xls». (**r - КК**).

Случаи превышения соответствующего предела на (**r – КК**) выделяются по пределам предупреждения («тревожных признаков») - **желтым** цветом, пределам действия («контрольных признаков») - **красным** цветом.

Инженер или руководитель работ выясняет причины, приводящие к неудовлетворительным результатам анализа, и предпринимает срочные действия по их устранению. Сведения по принятым мерам фиксируются им на этих же КК в комментариях.

#### **4. Внутренний статистический контроль (ВСК)**

**4.1. ВСК** проводится руководителем работ путем оценки соответствия промежуточных показателей прецизионности (**Sw**) результатов определений **КО**, выполненных в разное время и разными операторами, нормативам  $\sigma_R$ , установленным в процессе работы на приборе

с МАЭС (обычно при работе по стандартизованной методике СКО промежуточных показателей прецизионности  $S_{TO}$  назначается равным  $0,84 \sigma_R$ ).

За отчетный период должно быть получено не менее 15 серий (обычно пар) результатов анализа  $y_k$ .

Проверка внутрилабораторного стандартного отклонения  $S_w$  проводится в конце каждого отчетного периода согласно требованиям [2, часть 4, пункт 5.5.1].

Рассчитывается среднее значение  $y_{k\text{cp}}$  и оценку внутрилабораторного стандартного отклонения  $S_w$  по формулам:

$$y_{k\text{cp}} = 1/N \sum y_k ; S_w = \sqrt{1/N-1 \sum (y_{k\text{cp}} - y_k)^2}$$

Результаты таких анализов в сериях исследуются на однородность с использованием тестовой статистики по критерию Кохрена. Табличные значения критерия Кохрена приведены в [5].

Алгоритм оценки описан в [5] и выполняется по формуле:

$$G_{m(\text{max})} = (S^2_m)_{\text{max}} / \sum S^2_m$$

Сравнивают рассчитанный критерий Кохрена  $G_{m(\text{max})}$  с табличным и если он больше  $G_{\text{табл}}$ , то соответствующую в серии дисперсию  $(S^2_m)_{\text{max}}$  из дальнейших расчетов исключают и процедуру повторяют до тех пор пока  $G_{m(\text{max})}$  не станет меньше либо равно  $G_{\text{табл}}$ .

Затем вычисляют тестовую статистику  $\chi^2$  критерия Пирксена (берется из [8] в виде отношения  $C'' = (S_w / \sigma_r)^2$  и сравнивают его с критическим значением  $C''_{\text{табл}} = \chi^2(v) / v$ . (при  $P=0,95$  и число степеней свободы  $v = N-1$ ).

1). Если  $C''$  не более  $C''_{\text{табл}}$ , то для оценки систематической погрешности используют стандартное отклонение повторяемости  $\sigma_r$ .

2). Если  $C''$  более  $C''_{\text{табл}}$ , то необходимо рассмотреть вопрос о повторении всей серии предыдущих анализов с подтверждением на всех стадиях, что стандартный метод анализа реализуется надлежащим образом.

В первом случае по результатам ВСК автоматически определяется средний за отчетный период и выраженный в СКО промежуточный показатель прецизионности  $S_{TO}$ . Он **может регламентироваться или нет** распоряжением начальника лаборатории на последующий отчетный период как норматив контроля вместо  $\sigma_R$ . В ПО  $S_{TO}$  может и должен выступать как предел промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности.

4.2. **Инженерный ВСК стабильности показателей правильности** результатов КХА осуществляется ежедневно руководителем работ путем оценки расхождения  $\delta_i$  и текущего расхождения  $(\delta_{i+1} - \delta_i)$ ; результата воспроизведенного значения элемента в выбранном

**КО** от его аттестованного значения в файле соответствующей **КК**, (**X** - карта и карта текущих расхождений).

Типы карт и некоторые правила составления таких **КК** оговорены в примере № 3 пункта 6.2.4. раздела 6 «Методы контроля стабильности в пределах лаборатории» [1, часть 6].

4.3. Руководителем работ в конце каждого отчетного периода оценивается положение точек отклонений воспроизведенного значения  $y_i$  компонента в выбранном **КО** от аттестованного  $\mu$  ( $\delta_i = y_i - \mu$ ) и значений текущих расхождений ( $\delta_{i+1} - \delta_i$ ), на соответствующих **КК**, (тренд, и т.п.). Оценка стабильности проводится по правилам Весгарда из [6] или по требованиям [3], [10].

Принципы построения **КК** Шухарта изложены в [1], [3] и [10].

Появление любого из «тревожных» признаков указывает на возможность выхода процесса выполнения анализа из-под контроля.

Если выявлен хотя бы один из «контрольных» признаков, то процесс выполнения анализа вышел из-под контроля. Необходимо повторить последний анализ после выявления и устранения причин возникновения расхождений.

4.4. **Окончательная оценка систематической погрешности** за отчетный период проводится руководителем работ согласно положений пункта 5.5.2. раздела 5 «Определение систематической погрешности лаборатории при реализации стандартного метода измерений» [1, часть 4].

Оценку систематической погрешности для каждого элемента, в каждой аналитической программе, для каждого диапазона концентраций действия методики определяют по формуле:  $\delta_{cp} = y_{w\ cp} - \mu$ .

Определяют вариацию оценки систематической погрешности по формуле:  $\sigma_{\delta\ cp} = \sigma_r / \sqrt{N}$ .

95%-ый доверительный интервал систематической погрешности определяется неравенством:

$$\delta_{cp} - A_w \sigma_r \leq \delta \leq \delta_{cp} + A_w \sigma_r, \text{ (где } A_w = 1,96 \sqrt{n} \text{)}$$

Если доверительный интервал включает в себя нулевое значение, то систематическая погрешность метода анализа на уровне значимости  $\alpha = 5\%$  **незначима**, в противном случае ее следует считать **значимой** и корректировать **автоматически** окончательные результаты анализа на ее величину со своим знаком.

## 5. Общие требования к данным

5.1. Необходимо, чтобы данные каждого определяемого элемента:

- по среднему результату анализа  $C_{cp}$ ;

- по НДС на марку материала из марочника в программе “Атом”;
- по интервалам концентраций марки материала (ВГД, НГД из марочника в программе “Атом”);
- по допускам на границах марки (в случае их наличия из марочника в программе “Атом”);
- по НДС на методику анализа (база данных «Атом»);
- диапазонам концентраций методики анализа (база данных «Атом»);
- погрешности анализа  $\Delta$  (база данных «Атом»);
- пределам повторяемости  $r_n$ ; (база данных ВЛК);
- пределам воспроизводимости  $R$  (база данных ВЛК);
- пределам промежуточной прецизионности  $S_{TO}$  (из базы данных ВЛК) ;
- зоне переконтроля  $\epsilon$  (база данных ВЛК), -
- исполнительскому ВОК правильности (из база данных ВЛК - название КО, его параметры отклонение от его аттестованного значения  $\delta_i$  и т.п.);
- по оценке систематической погрешности (из базы данных ВЛК, вводится коррекция  $\delta_{cp}$  или нет);
- другие показатели на усмотрение руководителя, исходя из специфики работы лаборатории и сложившейся профессиональной практики (база данных ВЛК) автоматически включались в **протокол результатов анализа**, составленного в соответствии с требованиями [2].

#### 5.2. Необходимо, чтобы данные:

- по выбранному элементу;
- по выбранной методике анализа;
- погрешности анализа  $\Delta$  (база данных «Атом»);
- пределам повторяемости  $r_n$ ; (база данных ВЛК);
- пределам воспроизводимости  $R$  (база данных ВЛК);
- пределам промежуточной прецизионности  $S_{TO}$  из базы данных ВЛК;
- исполнительскому ВОК правильности (из база данных ВЛК название КО, его параметры отклонение от его аттестованного значения  $\delta_i$  и т.п.);
- по оценке систематической погрешности (из базы данных ВЛК - вводится коррекция  $\delta_{cp}$  или нет);
- все файлы КК и анализ их стабильности по принятым правилам (из базы данных ВЛК)

по команде передавались в файл «Поверка (калибровка)» для оформления протокола результатов процедуры, сертификата поверки (калибровки) и в случае необходимости акта о признании прибора непригодным для эксплуатации по принятым в организации формам.

5.3. С точки зрения лабораторий, применяющих локальные сети и информационные технологии, данный модуль ПО должен легко адаптироваться и включаться в общие базы данных типа «Лаб – эксперт» [11].

## Литература

1. ГОСТ Р ИСО 5725-2002 “Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений” (6 - шесть частей).
2. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000 “Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий”.
3. ГОСТ Р 50779 – 99 (ИСО 8258-91) «Статистические методы. Контрольные карты Шухарта».
4. МИ 2335 – 2003 “ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа”.
5. МИ 2336 – 95 “ГСИ. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритм оценивания”.
6. Р 50.2.003-2000 “Рекомендации по метрологии. ГСИ. Внутренний контроль качества измерений. Пакет программ **Q Control**”.
7. Нежиховский Г. Р. “О периодической поверке аналитических приборов универсального назначения”, журнал “Законодательная и прикладная метрология”, 2002, № 5.
8. Корн Г., Корн Т. «Справочник по математике для научных работников и инженеров», М., «Высшая школа», 1973г.
9. Х. Митагг, Х. Ринне «Статистические методы обеспечение качества», Москва, «Машиностроение», 1995г.
10. Методический материал курсов МИСиС «Метрологическое обеспечение аналитического контроля. Реализация требований ГОСТ Р ИСО 5725», г. Москва, декабрь 2003г.
11. Программа «Лаб – эксперт», автор Гуров Павел Викторович (г. Калининград, ул. Коммунистическая, д. 4, тел. 0112 – 45-76-86, факс 0112 – 45-77-04).

## **Использование пакета прикладных программ «QControl» для автоматизации внутрилабораторного контроля качества**

ДВОРКИН В.И.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН.

119991 ГСП-1 Москва, Ленинский пр-кт, 29.

Внутрилабораторный контроль качества результатов лабораторных исследований - важнейший способ обеспечения их достоверности. Условно можно выделить следующие основные виды внутрилабораторного контроля: контроль стабильности процесса измерений, контроль приемлемости результатов исследований рутинных проб и различные статистические оценки качества измерений.

С появлением в 2002 году ГОСТ Р ИСО 5725-2002 [1] в России, вслед за западными странами, *основным инструментом контроля стабильности измерений становятся контрольные карты.*

После первых попыток применения контрольных карт в аналитической химии в 50-х гг. XX века методы контроля постоянно развивались, и к настоящему времени известно более десяти алгоритмов выявления выхода процесса измерений из статистически контролируемого состояния. Наиболее развиты методы контроля правильности и воспроизводимости измерений по средним значениям: классический подход, использовавшийся еще Шухартом, метод CUSUM в различных вариантах, метод геометрического движущего среднего, правила Western Electric, правила Вестгарда. Меньше вариантов у контроля сходимости, которую контролируют по размахам. Графической формой внутрилабораторного контроля является использование различных видов контрольных карт.

В [1] даны лишь некоторые примеры использования контрольных карт для внутрилабораторного контроля качества измерений. Более полные рекомендации даны в работах [2-4]. По результатам сравнительной оценки известных алгоритмов можно сделать вывод, что для внутрилабораторного контроля правильности и воспроизводимости исследований оптимальным является использование алгоритма Вестгарда, для контроля сходимости - выявление резко выделяющихся размахов по простым статистическим правилам. Необходимо также графическое представление результатов внутрилабораторного контроля в форме контрольных карт.

Кроме контроля стабильности, в [1] регламентирован *контроль приемлемости результатов анализа каждой конкретной пробы.* При этом оценивается размах параллельных измерений и, при необходимости, проводятся дополнительные измерения (и оцениваются их



результаты). Все это осложняется, во многих случаях, использованием разных нормативов в разных диапазонах измеряемых величин (о чем в [1] не упоминается).

Для реального ведения внутрилабораторного контроля необходима также описанная в [5] и в других источниках *проверка соответствия качества измерений (в начальный период, либо в случае необходимости) методики предъявляемым к ней требованиям*. Это - оценки правильности, а также компонентов прецизионности. До сих пор применяется и «статистический» (по альтернативному признаку) контроль, на наш взгляд, не слишком полезный на практике.

К сожалению, вышеописанные и другие способы внутрилабораторного контроля внедряются с трудом. Причины - низкая квалификация персонала и трудность ведения контрольных карт и выполнения расчетов вручную.

Выход - в компьютеризации процедур обработки результатов внутрилабораторного контроля и результатов измерений в целом, что позволяет перенести контроль непосредственно на рабочие места и снизить его трудоемкость. ***Фактически речь идет о новой философии лабораторного дела, предполагающей постоянный внутрилабораторный контроль качества химического анализа и других исследований, причем в процесс контроля вовлекаются все исполнители (а не только специально выделенные «ответственные за качество», как раньше).***

Хорошим решением является использование LIMS – систем, в которых результаты измерений, в том числе и контрольных, поступают непосредственно в компьютерную сеть (естественно, при условии, что система позволяет автоматизировать все необходимые для внутрилабораторного контроля действия). К сожалению, подобные системы очень дороги и вдобавок требуют перенастройки при изменениях оборудования.

Другой подход, оптимальный для большинства лабораторий - использование специализированных компьютерных программ с ручным вводом данных. Такие программы должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- содержать все необходимое для внутрилабораторного контроля и первичной обработки результатов измерений (включая ведение контрольных карт и выполнение расчетов);
- соответствовать основным нормативным документам в данной области и здравому смыслу;
- быть максимально простыми в использовании, иметь «дружественный» интерфейс, понятный неквалифицированным пользователям;
- иметь доступную для рядовых лабораторий цену.

Этим требованиям в основном удовлетворяет программа «QControl», версии 4.X.

С ее помощью можно:

- вводить в компьютер и хранить результаты контроля качества по любому числу определяемых показателей и контрольных материалов;
- контролировать систематическую погрешность и промежуточную прецизионность по средним значениям по алгоритму Вестгарда, по текущим расхождениям и с помощью кумулятивных сумм с графическим представлением данных (контрольные карты Шухарта, оценок систематической погрешности, текущих расхождений и кумулятивных сумм);
- вести контроль повторяемости (сходимости) по размахам (расхождениям) с графическим представлением данных в форме соответствующих контрольных карт;
- выявлять «тревожные признаки», указывающие на возможный выход процесса измерений из-под контроля в будущем (для принятия профилактических мер);
- осуществлять фильтрацию данных;
- рассчитывать несмещенные оценки основных характеристик анализа;
- выполнять основные расчеты, необходимые при аттестации методик КХА при наличии образцов для оценивания [6];
- проводить дисперсионный анализ результатов контроля качества;
- распечатывать первичные результаты анализа и результаты оценки, а также все контрольные карты;
- мгновенно рассчитывать критические значения наиболее важных для аналитиков статистических функций при любом числе степеней свободы и  $P=0.95$ ;
- вести «статистический» (по альтернативному признаку) контроль качества;
- проводить упрощенную оценку качества исследований;
- выполнять расчеты при оценке качества анализа методом добавок.
- оценивать приемлемость результатов измерений (по ГОСТ Р ИСО 5725-2002);
- строить градуировочную характеристику методом наименьших квадратов и рассчитывать по ней значения измеряемой величины (с контролем стабильности);
- оценивать метрологические характеристики (правильность, прецизионность, точность) в *каждой конкретной лаборатории по МИ 2335-2002*.

***Выделенные возможности появились в версии 4.5.***

При разработке программы учтены особенности отечественных лабораторий. Она имеет максимально дружелюбный интерфейс, проста, удобна и может использоваться персоналом, не прошедшим специальной подготовки – пользователи легко осваивают ее самостоятельно. Развитая подсказка, содержащая полное описание работы с программой и ее ал-

горитмов, может рассматриваться лабораторией как значительная часть «Руководства по качеству». Программа работает в операционной среде Windows'98 и более высоких версий.

Программа «QControl» рекомендована к использованию Госстандартом России [7], а также соответствует ОСТ 91500.13.0001-2003 «Правила проведения внутрилабораторного контроля качества количественных методов клинических лабораторных исследований с использованием контрольных материалов» (Минздрав России). Программа «QControl» удовлетворяет требованиям, которые предъявляются к внутрилабораторному контролю органами по аккредитации лабораторий. Информацию о программе можно найти также на сайте [www.qcontrol.ru](http://www.qcontrol.ru)

### Литература

1. ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Москва, Издательство стандартов, 2002.
2. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия. 2001. 263 с.
3. Дворкин В.И. Внутрилабораторный контроль качества химического анализа при наличии контрольного материала. Журнал аналитической химии. 2001. т. 56. № 7. С. 690-702.
4. Дворкин В.И. Внутрилабораторный контроль точности результатов измерений по стандартам ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 и ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Партнеры и конкуренты. 2003. № 1. С. 26-39.
5. МИ 2335-2003 «Внутренний контроль качества результатов химического анализа». Екатеринбург, ФГУП «УНИИМ», 2003.
6. МИ 2336-2002 «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки». Екатеринбург, ФГУП «УНИИМ», 2002.
7. Рекомендации по метрологии Р 50.2.003-2002 "ГСОЕИ. Внутренний контроль качества. Пакет программ QControl".

## Внедрение стандартов ГОСТ Р ИСО 5725-2002 в практику производственных аналитических лабораторий

Аладышкина Елена Борисовна.

Ассоциация аналитических центров «Аналитика», Москва

Стандарт ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» принят и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 23.04.2002 №161-ст.

Целью внедрения стандарта в Российской Федерации является его прямое применение в практической деятельности по метрологии (разработке, аттестации и применению методик выполнения измерений), стандартизации методов контроля (испытаний, измерений, анализа), а также для целей подтверждения соответствия, оценке компетентности испытательных (в т.ч. аналитических) лабораторий согласно требованиям 17025-2000 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий».

Стандарты ГОСТ Р 5725 регламентируют процедуры количественной оценки различных показателей качества измерений (химического анализа), характеризующих либо данную методику измерений (анализа), либо работу по этой методике данного коллектива (лаборатории, группы лабораторий, оператора, группы операторов) вместе с используемой измерительной аппаратурой (аналитическими приборами). Цель внедрения, назначение и применение стандарта.

Стандарты ГОСТ Р ИСО 5725 могут применяться для оценки точности выполнения измерений различных физических величин, характеризующих измеряемые свойства того или иного объекта в соответствии со стандартизированной процедурой. При этом в п.1.2 ГОСТ Р ИСО особо отмечено, что стандарт может применяться для оценки точности выполнения измерений состава и свойств очень широкой номенклатуры материалов, включая жидкости, порошкообразные и твердые материалы, произведенные или существующие в природе при условии, что учитывают любую неоднородность материалов.

ГОСТ Р ИСО 5725 состоит из 6 частей, являющихся самостоятельными документами, имеющими определенное назначение. Часть 1 – устанавливает основные положения, термины и определения. Части 2 – 5 применяются в основном организациями, осуществляющими планирование и проведение межлабораторных экспериментов по оценке показателей точности методов и результатов измерений, а также при разработке и аттестации методик выполнения измерений. Часть 6 представляет способы использования значений точности в различных практических ситуациях, в том числе для оценки компетентности испыта-

тельных лабораторий, включая внутренний контроль качества конкретной лаборатории, оценку деятельности лабораторий посредством межлабораторных сравнительных испытаний, а также инспекционный контроль за деятельностью аккредитованных лабораторий и т.д. При этом пользование 2-6 частями ГОСТ Р ИСО 5725 возможно только совместно с частью 1.

Основные изменения и новшества, вводимые частью 1 и частью 6 и их отличия от ранее используемых подходов:

- терминология;
- алгоритмы оценки составляющих систематической погрешности;
- основным способ оценки прецизионности и правильности методов - межлабораторный эксперимент;
- контрольные карты – основной инструмент контроля стабильности измерений;
- особенности контроля стабильности

Анализ методик на предмет их соответствия требованиям ГОСТ Р ИСО 5725.

Организация и переработка методик анализа.

Организация и разработка новых государственных стандартов, соответствующих требованиям ГОСТ Р ИСО 5725, и учитывающих современные методы анализа на примере проектов стандартов: «Драгоценные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа»; «Золото. Методы анализа»; «Серебро. Методы анализа»; «Платина. Методы анализа»; «Палладий. Методы анализа». Следует особо отметить, что в эти стандарты включены методики, предусматривающие применение многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров МАЭС, которые позволяют существенно расширить диапазон определения контролируемых параметров и повысить чувствительность аналитических приборов.

В ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 имеются ссылки на стандарт ИСО 5725, которые необходимо учесть и внести изменения в практику работы испытательной лаборатории, связанные с принятием ГОСТ Р ИСО 5725. Совершенствование системы качества аналитической лаборатории. Рекомендации по внесению изменений в Руководство по качеству с учетом положений стандарта по процедурам: «Нормативные ссылки», «Термины и определения», «Управление документацией», «Методики испытаний и оценка пригодности методик», «Анализ контракта», «Заключение субподряда», «Претензии», «Персонал», «Методы испытаний. Оценка пригодности методов», «Прослеживаемость измерений», «Обеспечение качества результатов испытаний», «Планирование внутренних проверок». Ссылки на наименование элементов СК соответствуют 17025-2000: Новая терминология, ее правильное понимание и применение. Разъяснение некоторых терминов.

## ГОСТ Р «Аналитический контроль. Основные термины и определения» - разработка, основное содержание, подготовка в к изданию.

Аладышкина Елена Борисовна.

Ассоциация аналитических центров «Аналитика», Москва

Стандарт ГОСТ Р «Аналитический контроль. Основные термины и определения» разрабатывается впервые. Стандарт устанавливает основные термины и определения понятий в области аналитического контроля и распространяется на все сферы деятельности, в которых применяется аналитический контроль с учетом сложившихся аналитических традиций. Документ направлен на адаптацию метрологических терминов, применяемых при проведении аналитического контроля. Он не имеет аналога в межгосударственных стандартах и должен стать основополагающим.

Разработка стандарта связана с необходимостью гармонизации государственных стандартов России с межгосударственными стандартами, а также с международными стандартами. Стандарт гармонизирован с международным стандартом ИСО 5725-1:1994 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения» и документами Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC, ИЮПАК).

Разработка стандарта была включена в план Государственной стандартизации еще в 2000 г. и создан Технический комитет ТК 325 под председательством члена-корреспондента АН РФ, президента Ассоциации аналитических центров «Аналитика» Юрия Александровича Карпова. В состав ТК 325 вошли представители научно-методических центров, предприятий и организаций различных отраслей науки и промышленности.

Первая редакция проекта стандарта была разослана в 56 организаций, в том числе, всем членам ТК - 325 «Аналитический контроль», Научному совету по аналитической химии РАН, членам правления ассоциации аналитических центров «Аналитика», ВУЗам и исследовательским институтам, промышленным предприятиям, аналитическим центрам. Разработка стандарта вызвала высокий резонанс. На первую редакцию было получено 25 отзывов, содержащих свыше 600 замечаний и предложений, при этом в среднем на каждый термин поступило 6 замечаний и предложений, в том числе на некоторые термины до 15, носящих, в большинстве случаев, противоречивый характер

В связи с этим было принято решение о кардинальной переработке проекта стандарта и повторной подготовке 1 редакции. В новой 1-й редакции проекта стандарта разработчики постарались учесть полученные замечания и включить максимальное количество предложений.

Переработанная первая редакция проекта стандарта была разослана в 60 организаций. Были получены десятки отзывов, содержащих сотни замечаний и предложений, причем, как и при обсуждении предыдущей редакции, мнения организаций зачастую были взаимоисключающими.

В апреле 2003 и 2004 года в рамках ежегодного собрания Ассоциации аналитических центров «Аналитика» состоялось широкое обсуждение переработанных редакций проекта стандарта. Стандарт был охарактеризован как необходимый и своевременный документ, обсуждаемой редакции проекта стандарта была дана общая положительная оценка.

На данный момент принята окончательная редакция стандарта. Но по отдельным терминам и определениям работа не еще закончена, но уже близка к завершению.

В связи с этим было принято решение о том, что данный документ должен быть внесистемным (не входить в ГСИ), т.к. носит основополагающий характер и включает в себя термины, происходящие из различных научных дисциплин (по аналогии с основополагающим стандартом ГОСТ Р ИСО 5725-2002).

В настоящем стандарте реализованы нормы Федерального закона от 27.12.2002 № 184-ФЗ «О техническом регулировании» в целях технической и информационной совместимости; сопоставимости результатов исследований (испытаний) и измерений, технических и экономико-статистических данных (ст.11).

### **Содержание стандарта.**

Установленные в стандарте термины расположены в систематизированном порядке, отражающем систему понятий в области аналитического контроля.

Для каждого понятия установлен один стандартизованный термин, при этом указываются и синонимы. В алфавитных указателях термины приведены отдельно с указанием номеров соответствующих им пунктов.

Приведенные определения можно при необходимости изменять, вводя в них производные признаки, раскрывая значения используемых в них терминов, указывая объекты, входящие в объем определяемого понятия. Изменения не должны нарушать объем и содержание понятий, определенных в данном стандарте.

В стандарте приведены эквиваленты стандартизованных терминов на английском (en) языке. Стандартизуемые термины разбиты на 5 разделов и в рамках каждого раздела распределены в последовательности с учетом их смысловой нагрузки.

Первый раздел устанавливает общие термины, относящиеся к аналитическому контролю, такие как «аналитические работы», «аналитический контроль», «методика аналитического контроля» и др.

Второй раздел объединяет термины, относящиеся к пробоотбору и подготовке проб как составляющей части аналитических работ, такие как, «отбор пробы», «проба», «представительная проба», «подготовка пробы» и др.

Третий раздел объединяет термины, относящиеся к химическому анализу, являющемуся основной частью аналитических работ, такие как «химический анализ», «химический состав», «аналит», «методика анализа», «метод анализа», «принцип анализа», «единичное определение», «параллельные определения», «аналитический сигнал», «аналитический прибор», «аналитическое оборудование», «матрица» и др.

В четвертый раздел включены термины, относящиеся к представлению результатов анализа и аналитического контроля, такие как, «результат анализа», «результат аналитического контроля», «протокол анализа», «сертификат химического состава (свойств, структуры)» и др.

Пятый раздел объединяет термины, относящиеся к обеспечению качества анализа, такие как, «внутренний контроль качества результатов анализа», «оценка пригодности методики анализа», «норма погрешности результата анализа» и др.

В Приложении к стандарту приведены термины и определения понятий, необходимые для понимания текста стандарта, и заимствованные из других НД, а также комментарии разработчика, которые не являются частью определений и даны с целью пояснений. Приведены следующие термины: «точность результата анализа», «погрешность результата анализа», «правильность», «прецизионность», «образец сравнения» и др.

#### О соответствии проекта ГОСТ Р нормативным документам.

В проекте стандарта учтены требования:

ГОСТ Р 1.12-99 ГСС. Стандартизация и смежные виды деятельности. Термины и определения

ГОСТ Р 8.563-95 ГСИ Методики выполнения измерений

ГОСТ Р 8.315-97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов.  
Основные положения

ГОСТ Р 50779.10-2000 (ИСО 3534.1-93) Статистические методы. Вероятность и основы статистики. Термины и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения

РГМ 29-99 ГСИ. Метрология. Основные термины и определения

Также учтены требования документа IUPAC (1998) Compendium of analytical nomenclature, definitive rules 1997, ("Orange book"), 3<sup>rd</sup> end. Blackwell, Oxford, Руководства ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях» (2002).



## **Применение МАЭС для проведения анализа аффинированных драгоценных металлов**

Шаповаленко И.И.  
спектральный отдел ЦЛ аффинажного производства ОАО "ПЗЦМ"

В настоящее время атомно-эмиссионная спектроскопия с фотографической регистрацией спектра наиболее широко используемый метод определения примесей в аффинированных металлах платиновой группы, золота и серебра.

В данной работе произведена оценка метрологических характеристик при анализе аффинированных металлов родия, иридия и серебра с применением многоканального анализатора эмиссионных спектров в составе фотоэлектрической системы МФС-8, сопоставление полученных метрологических характеристик с требованиями к анализу по ГОСТ 12227.0-76, ГОСТ 12223.0-76 и ГОСТ 28353.1-89.

В процессе работы были исследованы условия проведения анализа, аналитические линии, градуировочные графики. Определены пределы обнаружения элементов-примесей. Получены экспериментальные данные, на основе которых рассчитаны приписанные характеристики погрешности анализа и ее составляющих.

Приписанные характеристики погрешности анализа и ее составляющих рассчитывали с применением расчетного способа – для родия и иридия, и с помощью набора стандартных образцов состава при получении экспериментальных данных в одной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности – для серебра [1].

Условия проведения анализа при определении примесей в родии и иридии, длины волн аналитических спектральных линии приведены в таблицах 1-4

Таблица 1. Условия анализа порошков родия

Параметр	ГОСТ 12227.0-76	МАЭС
Ширина щели	0,015 мм	0,020 мм
Дуговой промежуток	2,5 мм	2,5 мм
Сила тока	7-8 А	10 А
Экспозиция	90 с	90 с

Таблица 2. Условия анализа порошков иридия

Параметр	ГОСТ 12223.0-76	МАЭС
Ширина щели	0,015 мм	0,020 мм
Дуговой промежуток	2,5 мм	2,5 мм
Сила тока	10 А	10 А
Экспозиция	60 с	90 с

Таблица 3. Аналитические линии для проведения анализа порошков родия

Определяемый элемент	ГОСТ 12227.0-76		МАЭС	
	Длина волны, нм		Длина волны, нм	
	аналитической линии	внутреннего стандарта	аналитической линии	линия сравнения
Pt	299,79	300,58	299,79	Фон
Pd	324,27 313,33	323,76 Фон	325,16	Фон
Ir	292,47	Фон	292,47	Фон
Ru	287,49	287,39	341,73	Фон
Au	312,27	Фон	312,27	Фон
Ag	338,28	338,14	338,28	Фон
Cu	327,39	323,76	327,29	Фон
Ni	303,79	300,58	303,79	Фон
Fe	296,69	300,58	296,69	Фон
Ti	307,86	307,66	307,86	Фон
Si	288,15	288,12	243,51	Фон
Ba	455,40	Фон	307,15	Фон
Pb	287,33	287,39	283,30	Фон
Al	308,21	307,66	309,27	Фон
Sn	326,23	Фон	283,99	Фон
Mg	278,29	287,39	280,27	Фон

Для экспериментальных исследований использованы образцы состава родия – ГСО 7965-2001(комплект СОРд-6), стандартные образцы состава иридия – СОП № С-217-2001 (Ир-25) и рабочие пробы родия и иридия. Градуировочные графики строились в координатах [lgC;lgI].

В результате исследований набрано достаточное количество экспериментальных данных для оценки приписанных характеристик и ее составляющих в соответствии с [2]. Метрологические характеристики методов анализа родия и иридия приведены в таблицах 5 и 6.

Таблица 4. Аналитические линии для проведения анализа порошков иридия

Определяемый элемент	ГОСТ 12223.0-76		МАЭС	
	Длина волны, нм		Длина волны, нм	
	Аналитической линии	внутреннего стандарта	аналитической линии	линия сравнения
<b>Pt</b>	270,24 299,79	271,00 299,60	299,79	Фон
<b>Pd</b>	340,45 342,12	341,57	292,25	Фон
<b>Rh</b>	339,68	341,57	339,68	Фон

Определяемый элемент	ГОСТ 12223.0-76		МАЭС	
	Длина волны, нм		Длина волны, нм	
	Аналитической линии	внутреннего стандарта	аналитической линии	линия сравнения
<b>Ru</b>	287,49	Фон	342,83	Фон
	342,83	341,57		
<b>Au</b>	267,59	268,40	312,27	Фон
	312,27	331,02		
<b>Os</b>	290,90	Фон		Фон
<b>Cu</b>	324,75	324,02	330,79	Фон
	327,29	331,05		
<b>Fe</b>	299,44	300,00	259,94	Фон
	438,35	Фон		
<b>Ni</b>	341,47	341,57	305,08	Фон
<b>Mg</b>	280,26	281,28	277,67	Фон
<b>Al</b>	308,21	309,01	308,21	Фон
<b>Pb</b>	280,20	Фон	280,20	Фон
	405,78			
<b>Si</b>	251,61	251,87	288,15	Фон
	288,15	299,60		
<b>Ag</b>	338,28	341,57	338,28	Фон
<b>Ti</b>	319,19	317,86	334,94	Фон
<b>Ba</b>	455,40	Фон	233,52	Фон
<b>Sn</b>	317,50	317,86	326,23	Фон

Таблица 5 – Метрологические характеристики метода анализа родия

ГОСТ 12227.0-76			МАЭС				
Массовая доля, %	Допускаемые расхождения, %		Массовая доля, %	Приписанные характеристики погрешности, %			
	сходимости	воспроизводимости		Показатель правильности, $\Delta_c$	Показатель точности, $\Delta$	Критический диапазон, $CR_{0,95}(4)$	Предел внутрилабораторной прецизионности, $R_W$
0,0005-0,001	0,001	0,001	0,0005	0,0001	0,0003	0,0004	0,0004
0,001-0,003	0,004	0,005	0,0010	0,0002	0,0006	0,0007	0,0008
0,003-0,01	0,006	0,008	0,0030	0,0005	0,0013	0,0016	0,0018
0,01-0,03	0,01	0,03	0,0050	0,0007	0,0019	0,0023	0,0030
0,03-0,1	0,02	0,03	0,010	0,001	0,004	0,004	0,005
			0,030	0,002	0,007	0,009	0,012
			0,10	0,005	0,018	0,020	0,025

Химический состав серебра в слитках определяют по ГОСТ 28353.0-89 – ГОСТ 28353.3-89 «СЕРЕБРО. Методы анализа», которые устанавливают атомно-эмиссионный метод определения примесей с фотографической регистрацией спектра, атомно-эмиссионный с индукционной плазмой и атомно-абсорбционные методы определения примесей.

Таблица 6 – Метрологические характеристики метода анализа иридия

ГОСТ 12223.0-76			МАЭС				
Массовая доля, %	Допускаемые расхождения, %		Массовая доля, %	Приписанные характеристики погрешности, %			
	сходимости	воспроизводимости		Показатель правильности, $\Delta_c$	Показатель точности, $\Delta$	Критический диапазон, $CR_{0,95}(4)$	Предел внутрилабораторной прецизионности, $R_W$
0,0005-0,001	0,001	0,001	0,0005	0,0002	0,0004	0,0005	0,0005
0,001-0,003	0,004	0,005	0,0010	0,0003	0,0006	0,0008	0,0010
0,003-0,01	0,006	0,008	0,0030	0,0005	0,0015	0,0018	0,0020
0,01-0,03	0,01	0,03	0,0050	0,0008	0,0020	0,0025	0,0035
0,03-0,1	0,02	0,03	0,010	0,002	0,005	0,006	0,007
			0,030	0,003	0,002	0,010	0,015
			0,10	0,006	0,020	0,021	0,025

Методы атомно-эмиссионного с индукционной плазмой и атомно-абсорбционного определения примесей являются довольно дорогостоящими и длительными методами анализа. Наиболее широко применяется метод атомно-эмиссионного определения примесей с фотографической регистрацией спектра, но по сравнению с методом атомно-эмиссионного определения примесей с фотоэлектрической регистрацией спектра имеет несколько существенных недостатков. Во-первых, атомно-эмиссионный метод определения примесей с фотоэлектрической регистрацией спектра позволяет по ходу анализа контролировать правильность, точность, и повторяемость результатов анализа. Во-вторых, он более экспрессен. В-третьих, требует меньших затрат стандартных образцов и химреактивов. В силу этих причин была разработана методика определения примесей в слитках серебра атомно-эмиссионным методом с фотоэлектрической регистрацией спектра.

Эксперимент по оценке приписанных характеристик погрешности и ее составляющих выполняли в одной лаборатории. Все операции проводились в соответствии с требованиями аттестуемой методики анализа. Для получения уравнений градуировочных графиков использовали стандартные образцы состава аффинированного серебра ГСО 2598-83 – 2611-83 (комплект АС), ГСО 5948-91- 5959-91 (комплект АС-2) и ГСО 7817-2000 (комплект СН). В ходе эксперимента были исследованы условия проведения анализа, в частности для аналитических линий были определены временные интервалы, позволяющие учесть индивидуальный характер поступления примесей в плазму разряда, набрано необходимое количество

экспериментальных данных для оценки приписанных характеристик и ее составляющих в соответствии с [2] для 24-х элементов примесей.

Метрологические характеристики метода анализа серебра приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Метрологические характеристики метода анализа серебра

Приписанные характеристики погрешности, %						
М ассовая доля, %	ГОСТ 28353.1-89		МАЭС			
	Норма погрешности, $\Delta$		Показатель правильности, $\Delta_c$	Показатель точности, $\Delta$	Критический диапазон, $CR_{0,95}(4)$	Предел внутри- лабораторной прецизионности, $R_W$
0,00020	0,00011	0,00014	0,00005	0,00010	0,00010	0,00010
0,00050	0,00025	0,00030	0,00011	0,00021	0,00022	0,00025
0,0010	0,0004	0,0004	0,0002	0,0004	0,0004	0,0004
0,0030	0,0008	0,0010	0,0005	0,0009	0,0010	0,0010
0,0050	0,0015	0,0015	0,0008	0,0013	0,0015	0,0015
0,0100	0,002	0,003	0,0011	0,0022	0,0025	0,0025

Таким образом, показана возможность определения примесей в аффинированных металлах платиновой группы (родий и иридий) и аффинированном серебре атомно-эмиссионным методом с фотоэлектрической регистрацией спектра. Причем метрологические характеристики при анализе родия и иридия атомно-эмиссионным методом с фотоэлектрической регистрацией спектра рассчитаны в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1-2000 – 5725-6-2000 и значительно предпочтительнее чем регламентируемые в нормативных документах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. МИ 2336-2002. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – ФГУП «УНИИМ» Госстандарта России. – Екатеринбург, 2002.

2.ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 – 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. – Госстандарт России. – Москва, 2002.

# Дифференцированное определение компонентов в рутиловом концентрате

*Н.М.Золотарева, Е.В.Мещерякова, Ю.А.Онучина, Т.П.Петрова.*

*Екатеринбург, Уралхиммаш*

Цель работы - выбор оптимального времени предварительного обжаривания и экспозиции для определения окисей алюминия (от 0,2 до 3,0%), железа (от 0,5 до 4,0%), кремния (от 0,3 до 3,0%), циркония (от 0,3 до 2,5%) в рутиловом концентрате с использованием возможностей многоканального анализатора атомно-эмиссионных спектров (МАЭС) ООО „ВМК-Оптоэлектроника,, г.Новосибирск, установленного на спектрометре МФС-8 вместо ФЭУ.

Ранее рутиловый концентрат анализировался в дуге переменного тока генератора ИВС-28 и регистрацией спектров на фотопластинку с помощью спектрографа ИСП-30. Спектральные линии циркония и кобальта ввиду ограниченного количества каналов (21) у МФС-8 выставлены не были.

Навеска концентрата 20мг смешивается с 190мг буферной смеси растирается в ступке и после соответствующей подготовки набивается в кратер угольного электрода, сила тока дуги-10А, время экспозиции 100с, промежуток между электродами-1,5мм.

Ввиду того, что при нагревании пробы в угольном электроде происходит целый ряд химических превращений: восстановление, образование карбидов, окисление и т.д. приходится сталкиваться с фракционным поступлением компонентов из кратера электрода, одни компоненты полностью испаряются (Al, Si), другие нет (Ti, Zr).

Влияние различных скоростей испарения сказывается на интенсивности линий, что делает невозможным получить удовлетворительные градуировочные графики при одинаковых условиях возбуждения спектров.

При длительности экспозиции 100 сек (сила тока 10А) невозможно обеспечить постоянство межэлектродного промежутка, что ухудшает воспроизводимость.

Использование многоканального анализатора МАЭС позволило выбрать оптимальный вариант методики анализа рутилового концентрата.

Мы имели возможность из достаточно большого количества спектральных линий алюминия, кремния, циркония, железа

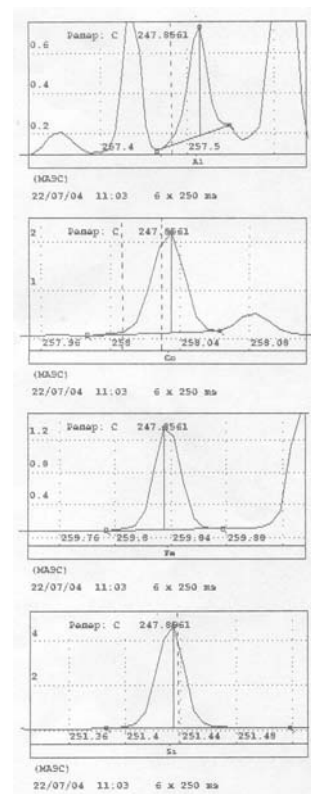
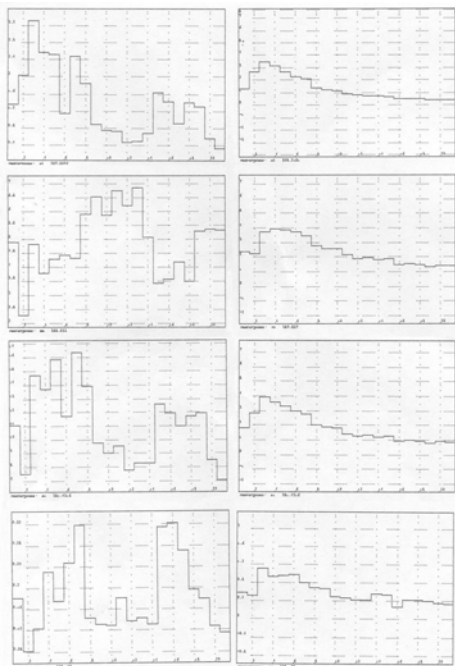


Рис. 1, участки спектров

(определяемые элементы), кобальта, титана (элементы сравнения) выбрать с учётом влияния мешающих линий (рис.1), аналитические линии, наиболее чувствительные к изменению концентрации в указанных выше пределах.

Исследовалось временное изменение в спектрах, которое позволило дать оценку влияния временных вариаций поступления исследуемых

Рис2 Гистограммы поступления элементов



компонентов в источник света на величину интенсивностей спектральных линий. Проведено сравнение этого влияния при нескольких различных условиях возбуждения спектра: дуга переменного тока, низковольтная искра, с различными вариантами параметров (рис.2).

Используя возможности МАЭС дифференцированного выбора параметров обыскривания и регистрации спектров для каждого компонента, получены оптимальные чувствительность и воспроизводимость при определении окисей алюминия, кремния, циркония, железа, что дало возможность быстро и с требуемой точностью производить анализ рутилового концентрата.

Градуировочные графики приведены на рис. 4.



Рис.3 Окно настройки параметров учета выгорания

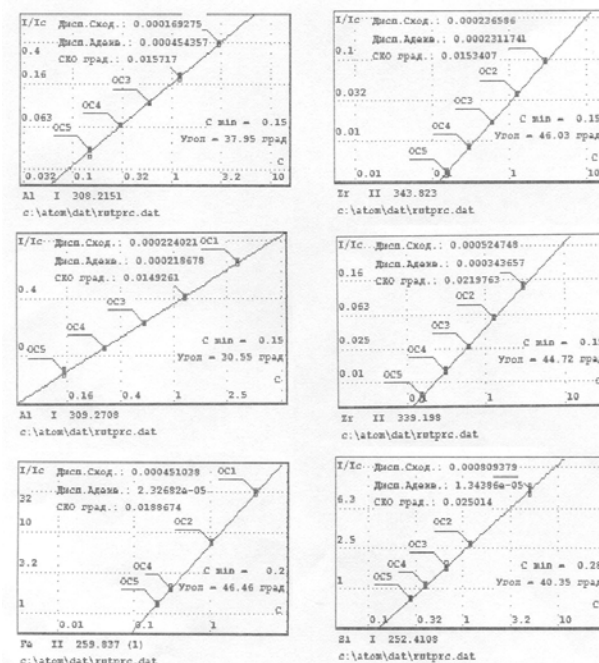


Рис4 Градуировочные графики

О расширении возможностей эмиссионного  
спектрального анализа и существующих ограничениях.

А.Н.Путьмаков

**ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск**

**E-mail: putmakov@vmk.ru**

Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА) в настоящее время занимает ведущее положение в аналитических лабораториях предприятий из-за его таких достоинств, как экспрессность, многоэлементность и высокая чувствительность. В последнее десятилетие возможности метода сильно расширились благодаря успехам в микроэлектронике и компьютерной технике и, особенно, с применением многоэлементных полупроводниковых приемников излучения. Однако сегодняшние возможности аппаратуры используются не полностью. При установке анализаторов МАЭС в различных аналитических лабораториях часто сталкиваешься со стереотипами в практике спектрального анализа сформировавшимися в эпоху фотопластинок и ФЭУ, которые ограничивают сегодняшние возможности спектральных методов анализа.

К основным ограничениям, следует отнести несовершенство методик анализа и недостаточная квалификация пользователей.

Например, один из устоявшихся стереотипов в АЭСА: градуировочный график построенный в координатах  $I_{\lambda} - L_{\lambda}C$  имеет S-образный вид и только в средней части линейный и поэтому количественный результат корректно выдавать, если на данные концентрации есть стандартные образцы и концентрация анализируемого элемента не выходит за диапазон имеющихся стандартных образцов. Смею утверждать, что градуировочный график в области микропримесей линеен вплоть до пределов обнаружения. Физических ограничений не известно, т.е. чем меньше атомов анализируемого элемента в объеме плазмы, тем меньше их излучение и меньше интенсивность аналитических линий элемента. Следовательно, можно выдавать результат на продолжении градуировочного графика вплоть до пределов обнаружения данного прибора, с учетом ошибки.

Пределы обнаружения определяются возможностью увидеть сигнал на фоне шумов и напрямую зависят от шумовых характеристик фотоприёмников, усилительного тракта и параметров схемы оцифровки. Сигнал считается обнаруженным с вероятностью 99.7%, если он превышает шумы в 3 раза.



В настоящее время в МАЭС используются 16-тиразрядные аналого-цифровые преобразователи с быстроедействием 1-10мкс, что позволяет использовать статистические методы повышения точности результата. Например, можно повысить соотношение сигнал/шум в 10 раз, проведя 100 измерений. Следовательно, увеличив количество считываний сигнала за то же время полной экспозиции, можно понизить пределы обнаружения анализируемого элемента.

Иногда, в измеренном значении интенсивности спектральной линии присутствует составляющая определяемая спектральными наложениями, загрязнениями пробы во время пробоподготовки и недостаточной чистотой подставных электродов, которые завышают результат анализа. Для исключения вероятности ошибки следует проводить анализ по нескольким линиям.

Многие методики АЭСА, разработанные для работы со спектрографами и квантометрами, предусматривают ежедневное построение градуировочных графиков, что требует большого количества стандартных образцов [СО] и затрат времени. Современные высокостабильные источники возбуждения и термостабилизированные системы регистрации позволяют однократно построить гр.график, используя статистические данные от 10-20 параллельных каждого стандартного СО, а затем ежедневно проводить по 1-2 контрольным образцам проверку и если необходимо корректировать гр.графики, что может дать существенную экономию. СО для порошковых проб обычно готовят на предприятиях методом разбавления и наибольшая погрешность изготовления тех СО, которые содержат минимальную концентрацию примесей. При разбавлении основой следует проводить анализ основы на содержание анализируемых примесей и корректировать гр. график. При отсутствии достаточно чистой основы следует предусматривать в методиках возможность работы на продолжении графика с исключением младших СО.

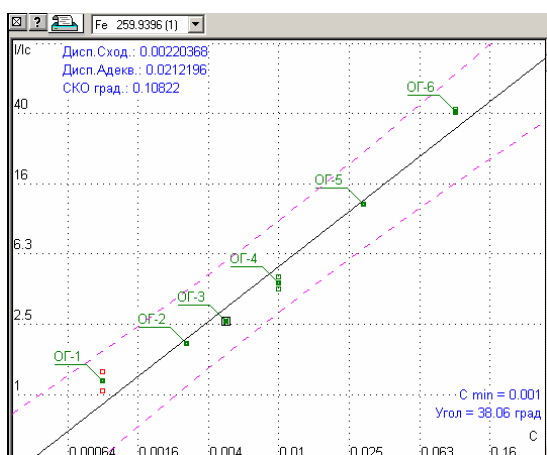


Рис. 1.

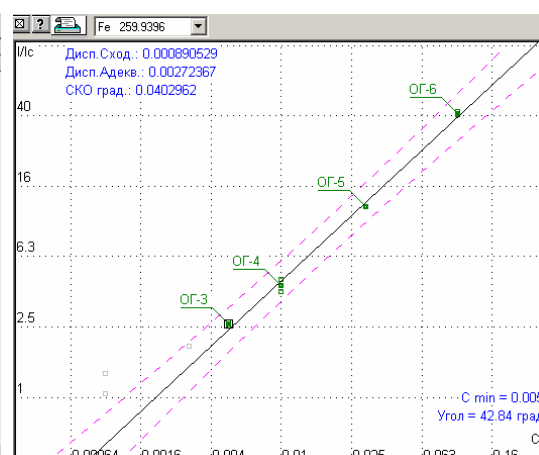


Рис. 2.

В качестве наглядного примера, на рис.1. и 2. представлено два варианта градуировочных графиков определения примеси железа в природном уране, которые построены по одной и той же линии железа 259.9396 нм и по тем же спектрам снятым на спектрографе СТЭ-1. Отличаются они тем, что в построении второго графика два младших СО не участвуют. Очевидно, что СКО градуировки и дисперсия сходимости второго графика лучше, однако, руководствуясь существующей методикой, мы не можем выдавать количественный результат при концентрации Fe в пробе ниже его содержания его в ОГ-3, хотя уровни интенсивности аналитических сигналов СО

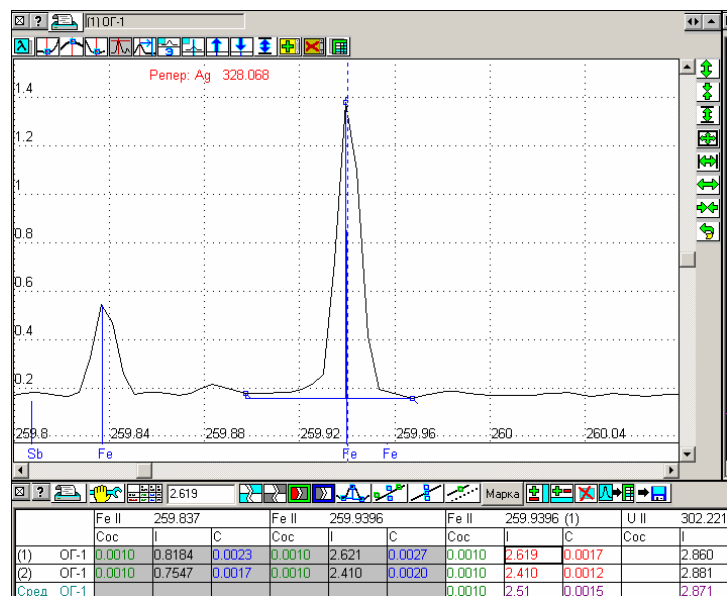


Рис.3

превышают ПО на порядок (рис.3). Точки ОГ-1 и ОГ-2 не лежат на линейном участке графика из-за загрязнений стандартных образцов. Обычно, на предприятиях пользуются первым графиком и постоянно его перестраивая, и утверждая, что они не могут пользоваться методом постоянного графика, так как его наклон меняется со временем. И это типичный случай при анализе широко распространенных элементов таких, как Si, B, Mg, Ca и др.

При определении примесного состава веществ обычно приемлемы точности на уровне 10-30%, то для определения основного состава необходимы точности на порядок выше. Стабилизированные источники возбуждения и системы регистрации на основе МАЭС позволили анализировать с точностью 1-2% лигатуры на алюминиевой основе (Самарский металлургический завод), сильнолегированные стали (Востокмашзавод, г. Усть-Каменогорск, Чусовской металлургический завод), специальные керамики (Томский госуниверситет) и т.д. В качестве стандартных образцов на этих предприятиях обычно используют стандарты, изготовленные на предприятии и аттестованные методами мокрой химии. Более широкое использование АЭСА для определения основного состава ограничивается отсутствием отработанных методик и соответствующих СО.

Объём информации идущий со спектрального прибора увеличился многократно, расширились возможности программного обеспечения по обработке спектров и для получения адекватных количественных результатов нужны квалифицированные специалисты. Однако многие руководители считают, что с современными компьютеризованными приборами мо-

гут работать аналитики без специальной подготовки. Это ошибочное мнение, компьютер расширяет возможности по управлению прибором и по обработке результатов анализа, в тоже время увеличиваются вероятности получения ошибочных результатов. Поэтому необходимо готовить молодых специалистов в учебных заведениях и заниматься повышением квалификации сотрудников аналитических лабораторий. Как положительный пример по подготовке аналитиков могу отметить кафедру физико-химических методов анализа Уральского технического университета.

Новые возможности источников возбуждения спектров бесполезны на предприятии, если не разработаны к ним соответствующие методики. Двухструйный дуговой плазмотрон, источник плазмы с СВЧ генератором - ХРОМОТРОН имеют уникальные возможности, а работают пока только в исследовательских лабораториях. Для более широкого применения новых достижений в заводских условиях необходимо повысить надежность приборов и поддерживать эффективными методиками, а их разработать смогут только специалисты высокой квалификации. Во времена СССР разработкой методик занимались отраслевые НИИ соответствующего профиля. В настоящее время те институты, что остались, мало на что способны. В этой ситуации на предприятиях следует иметь аналитиков-методистов, которые бы хорошо понимая производственные проблемы, совершенствовали методики анализа, теснее взаимодействовали с учебными и академическими институтами, были в курсе новых разработок и руководили бы производственной практикой студентов. Имея большой объем анализов и в тесном контакте со специалистами институтов можно ускорить ввод в действие новых приборов, максимально используя их возможности.

Возможности эмиссионных спектральных методов не исчерпаны. Мы видим перспективу использования его для анализа молекулярных спектров, изотопного анализа, сцинтилляционного анализа, когда регистрируется каждая частица вещества.

## **Использование информационных технологий при обработке результатов испытаний**

Деветьяров В. А.,

ОАО «Чепецкий механический завод», г.Глазов

ОАО «Чепецкий механический завод», входящий в состав открытого акционерного общества "ТВЭЛ", - крупнейший в России производитель изделий из циркониевых сплавов, природного и обедненного урана, металлического кальция и его соединений.

Самая достоверная информация о качестве продукции формируется в результате проведения испытаний продукции в лабораториях на предмет удовлетворения требований заказчиков в лице отраслевых, национальных, или международных стандартов.

Лаборатория должна обладать исчерпывающими данными по результатам контроля поступающего сырья, материалов, полуфабрикатов (СМП), контроля технологических продуктов, полупродуктов и готовой продукции предприятия. При этом должно быть обеспечено требуемое время хранения данных о результатах проведенных испытаний, а также оперативный доступ к имеющейся информации по результатам контроля.

Выполнение указанных требований предполагает ведение большого объема бумажной документации и архива, хранящего результаты проведенных испытаний по контролю продукции. Время хранения результатов испытаний доходит до десятков лет (например, как в нашей отрасли). Формируется огромный массив данных, который требует обработки, хранения и систематизации.

При этом качество самих испытаний зависит от управления контрольным, измерительным и испытательным оборудованием, т. е. Зависит от своевременной метрологической поверки и аттестации средств измерения и контроля.

Эти проблемы успешно решаются путем внедрения на предприятии Лабораторных Информационных – Управляющих Систем (ЛИУС), или в зарубежной литературе их принято называние LIMS – Laboratory Information Management System.

Что такое Лабораторные Информационные – Управляющие Системы?

Лабораторные Информационные – Управляющие Системы – это продукт информационных технологий, ориентированный на оптимизацию информационных потоков в лабораториях различного профиля.

Под оптимизацией информационных потоков принимается системный подход к управлению лабораториями в соответствии с нормами GLP (Good laboratory Practice), GMP (Good Manufacturing Practice) и международным стандартом ISO серии 9000.

Лабораторные Информационные - Управляющие Системы позволяют определить план, модель любой испытательной лаборатории, путем описания всех этапов, управления ана-

лизами и работой с образцами с момента их появления в лаборатории до проведения анализа и получения результатов.

С помощью ЛИУС могут быть реализованы и автоматизированы следующие функции и операции:

- регистрация поступающих в лабораторию образцов посредством присвоения им уникальных идентификационных номеров, что позволяет контролировать образец на протяжении всего жизненного цикла (с момента его регистрации в лаборатории до получения отчетов);
- контроль за прохождением образцов через лабораторию с отражением количества выполненных задач и хода незавершенных исследований;
- документирование результатов измерений на всех этапах исследований;
- получение различных отчетов, оформленных в соответствии с внутренними требованиями или международными нормами;
- рассылка информации всем заинтересованным службам и лицам;
- управление работой измерительных приборов и ввод информации о результатах исследований непосредственно с инструментов;
- защита от несанкционированного доступа;
- анализ результатов с использованием различных статистических функций;
- архивирование и хранение данных.

Важное свойство систем заключается в поддержке разного уровня доступа к хранимой и обрабатываемой информации для разных пользователей, ее защиты и достоверности. Для этих целей в программных продуктах данного класса реализованы два уровня доступа: администратор и пользователь (клиент). Последний не может отредактировать уже введенный результат, так как это - преимущественное право администратора, что является основным требованием к аудиту результатов в соответствии с нормами GLP и GMP.

ЛИУС, используемая на предприятиях, по сути, представляет собой *автоматизированную систему менеджмента качества для испытательных лабораторий*, поскольку реализует в себе четыре из восьми основных принципов менеджмента качества:

1. **Ориентация на потребителя** - успех любого предприятия зависит от потребителей его продукции. Вот почему в основу деятельности предприятия должны быть положены потребности потребителей, отраженные, прежде всего, в действующих нормативных документах: государственных стандартах, технических условиях, спецификации и др. ЛИУС использует актуальную нормативную базу, как на продукты производства, так и на методы испытания продукции.

2. **Подход как к процессу** – жизненный цикл продукции рассматривается как процесс «от исходных материалов к полуфабрикатам и далее – к готовой продукции».

3. **Системный подход** – жизненный цикл образца рассматривается как система взаимосвязанных процессов.

**4. Подход к принятию решений на основе фактов** - система производит логический анализ фактических данных (результатов измерений) и делает вывод о подтверждении соответствии образца требованиям нормативных документов.

Таким образом, применение ЛИУС в качестве инструмента подтверждения соответствия обеспечивает:

- достижение и поддержание высокого уровня организации и проведения испытаний продукции для получения объективной и достоверной информации о ее качественных показателях на всех стадиях жизненного цикла;
- формирование базы данных по выполненным результатам испытаний и оперативный доступ к ней;
- единство измерений и доверие к их результатам при проведении поверки средств измерений и испытаний;
- создание условий национального и международного признания заинтересованными сторонами результатов поверки и испытаний;
- обеспечение гарантий и взаимного доверия покупателя и продавца, поставщика и потребителя в точности измерений, качестве продукции и услуг;
- использование признанных в международной практике правил и процедур оценки технической компетентности поверочных и испытательных лабораторий;
- создание условий и упрощение процедуры проведения аудита организациями (например, Госстандартом России).

В приведенном выше материале представлена обобщенная информация о ЛИУС, успешно функционирующих за рубежом.

Первоначально ЛИУС разрабатывались собственными силами теми организациями, которые желали упростить у себя в лабораториях ввод данных и процесс составления отчетов. На реализацию таких "собственных" ЛИУС требовалось значительное время и ресурсы.

Необходимость более быстрых решений привела к тому, что в 70-е годы стали доступны системы, изготавливаемые под заказ. В то время эти заказные системы являлись одноразовыми решениями, разрабатываемыми независимыми компаниями для работы в конкретных лабораториях.

Параллельно делались первые попытки создать коммерческие ЛИУС. Формально, первые по настоящему коммерческие решения были введены в практику в 80-е годы. Интересно отметить, что часто эти ЛИУС являлись патентованными системами, разрабатываемыми производителями аналитического оборудования, и предназначались они для работы на производимом ими же оборудовании. Такой системой явилась LIMS поставленная нашему предприятию фирмой «Perkin Elmer» в комплекте с аналитическим оборудованием. Данная система была в основном ориентирована на фармацевтику.

До 1998 в ЦЗЛ функционировала система собственной разработки на базе вычислительной машины серии СМ, система не соответствовала современным требованиям, часто выходила из строя, поэтому пришлось срочно внедрять систему SQL LIMS.

Полностью на работу в системе SQL LIMS перейти не удалось по следующим причинам:

- неполная русификация;
- отсутствие модуля по статистической обработке данных;
- часть функций системы не были реализованы в клиентской части, для их выполнения необходимо было работать в командной строке системы UNIX.

В период годового гарантийного обслуживания оказывалась очень слабая техническая поддержка со стороны фирмы.

Для полноценной реализации всех функций, требуемых в ЦЗЛ, было разработано дополнительное программное обеспечение, в функции которого входило:

- оперативный контроль за состоянием нарядов;
- статистическая обработка состояния базы нарядов и результатов;
- выдача протоколов результатов испытаний заказчикам.

В итоге функции SQL LIMS свелись только к вводу и утверждению результата. В 1999 году на предприятии было принято решение о ведении результатов испытаний готовой продукции в корпоративной системе SAP R/3.

Возможности существующей системы SQL LIMS не позволяли в требуемом объеме реализовать интерфейс обмена данными с системой R/3, поэтому могла возникнуть ситуация, когда результаты контроля продукции пришлось бы вводить в две системы сразу. Переход на модуль качества системы SAP R/3 был невозможен, так как в нем проходила не вся продукция, и не были реализованы необходимые в ЦЗЛ функции.

В итоге было принято решение о создании в ЦЗЛ собственной Лабораторной Информационной Управляющей Системы.

ЛИУС «NewLIMS» разработана с использованием современной реляционной СУБД Oracle. В системе поддерживается модульная структура, то есть существует ядро системы, реализующее базовые функции, и дополнительные модули, расширяющие функциональность системы. Модуль регистрации образцов применяется для ввода в систему информации о подлежащей контролю продукции. Ручной ввод результатов контроля проводится оператором непосредственно с клавиатуры. Модуль загрузки данных используется для ввода результатов контроля с приборов непосредственно в систему. Модуль связи с системой SAP R/3 используется для обмена информацией с модулем качества R/3. Генератор отчетов используется для получения различной документации по состоянию системы. Для оперативного обмена информацией

между пользователями системы используется модуль обмена сообщениями. Модуль статистической обработки используется для математической обработки результатов контроля. Работники всех заинтересованных служб предприятия получают оперативную информацию по результатам контроля через Web-интерфейс системы. Данный подход позволяет без существенных изменений ядра системы, поддерживать и развивать функциональность системы в соответствии с российскими и международными стандартами.

Лабораторная Информационная- Управляющая Система «NewLIMS» обладают следующими основными характеристиками:

- применение реляционной базы данных (Oracle);
- защита от несанкционированного доступа (вход по паролю, разделение полномочий);
- протоколирование работы специалистов в системе;
- распределённый доступ к выполнению испытаний (каждый специалист выполняет только те анализы, которые он уполномочен выполнять. Общий перечень анализов ему недоступен);
- единая регистрация образцов в системе;
- невозможность повторной записи на зарегистрированный образец (каждый образец уникален);
- контроль за выполнением анализов, назначенных на образец (какие анализы в данный момент выполнены, какие не выполнены);
- учет времени, затраченного на выполнение анализа;
- задание лимитного времени на выполнение анализа;
- контроль лимитного времени на выполнение анализа;
- контроль исполнения графика проведения испытаний, принятие предупредительных и корректирующих мероприятий;
- контролируемый ввод результатов;
- ручной ввод данных;
- автоматизированный ввод данных со средств измерений (приборов и инструментов) при наличии коммуникационного порта;
- метрологический контроль введенных результатов (оценка доверительного интервала);
- осуществление математических операций по округлению значений (ввод, промежуточные вычисления, результата) в соответствии с нормативной документацией (НД);
- осуществление математических операций над данными для получения конечных результатов (все виды математических операций);
- проверка на соответствие заданным пределам;
- автоматическая разбраковка образцов в случае, если результаты испытаний не соответствуют установленным пределам;
- стандартизация отчетных форм;



- выполнение различных пользовательских программ(графические отчёты, рассылка сообщений и т.п.);
- статистическая обработка результатов (достоверность, доверительные интервалы, отклонения и пр.);
- хранение данных в соответствии с заданными временными интервалами (архивирование);
- перенос данных на компактные носители хранения информации (CD, кассеты и т.п.);
- соответствие требованиям, предъявляемым к системам менеджмента качества (ISO 9001);
- оперативное предоставление информации о текущем качестве сырья, промежуточной и готовой продукции технологическим службам для анализа режимов работы установок и принятия управленческих решений с использованием Web-технологий;
- система внутренних сообщений (внутренняя связь между пользователями «On-line»);
- ведение рабочих журналов лаборантов;
- аудит результатов и процедур испытаний.
- использование электронной подписи при визировании протокола испытаний внутренним (цехам) заказчиком
- ввод в систему плановых заданий (ведомость пробоотбора, ведомость входного контроля и т.п.);
- автоматизированный расчет плановых и фактических трудозатрат на проведение испытаний.

В перспективе планируется дополнить существующую систему следующими функциями:

- ввод в систему методик и отраслевых инструкций на проведение испытаний;
- ввод в систему используемых стандартных образцов;
- ввод в систему используемых средств измерений и испытательного оборудования, идентификация статуса калибровки и поверки на основании графиков;
- ввод в систему данных о персонале (квалификация, аттестация и т.д.).

В настоящем докладе приведена небольшая справка о Лабораторных Информационно-Управляющих Системах.

Проведена демонстрация принципа и возможностей, реализованных в используемой на ОАО «Чепецкий механический завод» Лабораторной Информационно-Управляющей Системе.

ЛИУС – это полезные и многофункциональные системы, способные решать многие задачи, стоящие перед лабораториями, занимающимися испытанием продукции.