

Аналитические возможности спектрометра высокого разрешения «Гранд-2000» в дуговом атомно-эмиссионном анализе

***А.А. Дзюба^{1,2}, С.В. Додонов^{1,3}, В.А. Лабусов^{1,2,3}**

¹Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, д. 1

²ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, д. 1

³Новосибирский государственный технический университет,
Российская Федерация, 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, д. 20

*Адрес для переписки: Дзюба Анатолий Александрович, E-mail: tolyadzyuba@vmk.iae.nsk.su

Поступила в редакцию 22 сентября 2021 г., после доработки – 11 октября 2021 г.

С целью снижения количества спектральных наложений на аналитические линии определяемых элементов при прямом анализе геологических порошков методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии создан спектрометр высокого разрешения «Гранд-2000». Он содержит два параллельно работающих полихроматора по схеме Пашена-Рунге. Спектры в диапазоне 190–780 нм регистрируются анализаторами МАЭС. Первый полихроматор, выполненный на основе вогнутой дифракционной решётки 2400 штрихов/мм с радиусом кривизны поверхности подложки два метра, регистрирует область 190–350 нм с разрешением 4 пм. Цель работы – оценка аналитических возможностей спектрометра «Гранд-2000» с линейками фотодетекторов БЛПП-4000 путём экспериментального сравнения с широко используемым спектрометром «Гранд» с линейками БЛПП-2000 в составе комплекса «Гранд-Поток» с электродуговой установкой для анализа порошковых проб по способу просыпки-вдувания. Показано, что использование спектрометра «Гранд-2000» при решении задачи определения массовых долей элементов в геологических и техногенных порошковых пробах не приводит к очевидному улучшению результата. Его трехкратное преимущество по спектральному разрешению уменьшает спектральные помехи со стороны мешающих элементов, но это приводит как к уменьшению, так и к увеличению значения относительной систематической погрешности по модулю, что может говорить о дополнительных неучтенных влияющих факторах, например, неоптимальных для данного прибора алгоритмов обработки спектров. Полученные результаты показывают хорошие перспективы при использовании спектрометра «Гранд-2000» для определения массовых долей элементов в пробах со сложным спектром, но также указывают на необходимость проведения дополнительных исследований для определения оптимальных параметров обработки спектров. Кроме того, выявлена возможность применения спектрометр «Гранд-2000» для уточнения и корректировки существующей базы данных длин волн спектральных линий.

Ключевые слова: спектральный комплекс «Гранд-Поток», «Гранд-2000», быстродействующий анализатор МАЭС, спектральное разрешение, геологические порошковые пробы, атомно-эмиссионная спектрометрия.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2021, vol. 25, no. 4, pp. 331-339

DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.009

Analytical capabilities of the Grand-2000 high-resolution spectrometer

***A.A. Dzyuba^{1,2}, S.V. Dodonov³, and V.A. Labusov^{1,2,3}**

¹Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Koptuyuga, 1, Novosibirsk, 630090 Russian Federation

²VMK-Optoelektronika, pr. Akademika Koptuyuga, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

³Novosibirsk State Technical University, pr. K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073, Russian Federation

*Corresponding author: Anatoly A. Dzyuba, E-mail: tolyadzyuba@vmk.iae.nsk.su

Submitted 22 September 2021, received in revised form 11 October 2021

The analytical characteristics of the new Grand-2000 high-resolution spectrometer with BLPP-4000 photodetectors were evaluated. The device was tested as part of the Grand-Potok complex, which consists of a spectrometer and an electric arc facility and is designed to analyze powder samples continuously brought into the plasma atomizer (free-burning arc in air). The characteristics of the new spectrometer were compared with those of the Grand spectrometer, which is widely employed in analytical laboratories. It is shown that the use of the Grand-2000 spectrometer to determine the concentration of elements in geological and industrial powder samples does not lead to an obvious improvement in the results. The threefold increase in the spectral resolution of the new spectrometer reduces spectral influences from interfering elements, but the relative systematic error both decreases and increases for different samples. This may indicate the influence of unaccounted-for factors, for example, non-optimal spectra processing algorithms for this device. The results obtained suggest good prospects for the use of the Grand-2000 spectrometer to determine the concentration of elements in samples with a complex spectrum, but they also indicate the need for further studies to determine the optimal parameters for processing spectra. In addition, the Grand-2000 spectrometer can be used to supplement and refine the existing database of the wavelengths of spectral lines.

Keywords: MAES, spectrometer, arc atomic emission spectrometry, spectral resolution, geological powder samples, Grand, Grand-2000.

ВВЕДЕНИЕ

Дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) с введением пробы способом просыпки-вдувания в дуговой разряд переменного тока получила широкое распространение в странах СНГ как чувствительный и экспрессный метод анализа геологических проб [1–7]. Тем не менее зачастую результаты определения содержания элементов данным методом являются полуколичественными ввиду ряда мешающих факторов. Одним из них является наложение спектральных линий мешающих элементов на линии аналитов [8], т.к. спектры геологических проб отличаются наличием большого количества спектральных линий. Для уменьшения подобных помех ведется разработка новых линеек фотодетекторов и спектрометров, обладающих повышенным спектральным разрешением. Так ранее была разработана линейка БЛПП-4000 [9] обладающая вдвое большей пространственной разрешающей способностью по сравнению с используемыми ранее линейками фотодетекторов. С целью дальнейшего увеличения спектральной разрешающей способности на основе линеек БЛПП-4000 был создан высоко разрешающий спектрометр, построенный по схеме Пашена-Рунге с диаметром круга Роуланда два метра: «Гранд-2000». Этот спектрометр обладает с одной стороны повышенной разрешающей способностью в сравнении с большинством выпускаемых в настоящее время спектральных приборов, но, с другой стороны, имеет меньшую светосилу, что негативно может сказаться на пределах обнаружения элементов [10].

Целью данной работы является оценка аналитических характеристик экспериментального образца спектрометра «Гранд-2000» путём сравнения с характеристиками широко используемых спектрометров «Гранд», а также определение возможных областей применения спектрометра «Гранд-2000».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали две спектральные установки, которые состояли из спектрометра и источника возбуждения спектра. Первая спектральная установка (далее «Гранд») включала: спектрометр «Гранд» с анализатором МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000, который регистрировал диапазон длин волн 190–350 нм с разрешением 13 пм; и спектрометр «Колибри-2» с линейкой БЛПП-2000, регистрирующий диапазон длин волн 400–800 нм с разрешением 400 пм. Вторая установка – спектрометр «Гранд-2000», который состоит из двух параллельно работающих полихроматоров по схеме Пашена-Рунге. Первый полихроматор выполнен на основе вогнутой дифракционной решётки 2400 штрихов/мм с радиусом кривизны поверхности подложки два метра. Спектр на выходе первого полихроматора в диапазоне 190–350 нм регистрируется двумя сборками линеек фотодетекторов БЛПП-4000 по 14 линеек каждая с разрешением 4 пм. Второй полихроматор выполнен на основе вогнутой дифракционной решётки 900 штрихов/мм и радиусом кривизны поверхности подложки один метр. Спектр на выходе второго полихроматора в диапазоне 350–790 нм регистрируется одной сборкой из 14 линеек БЛПП-4000 с разрешением 30 пм. Схематично регистрируемые спектральными установками диапазоны с указанием спектрального разрешения изображены на рис. 1. Анализаторы МАЭС работали при времени базовой экспозиции 3 мс. В качестве источника возбуждения спектра в обеих установках использовали установку для анализа порошковых проб по способу просыпки-вдувания «Поток» в оптимальном режиме для анализа геологических проб согласно работе [11]: дуга переменного тока ± 22 А с частотой 100 Гц; обжиг электродов – 30 А в течение 2 с; скорость подачи вещества в плазму дугового разряда – 13 мм/с. Навеску 150 мг исследуемого

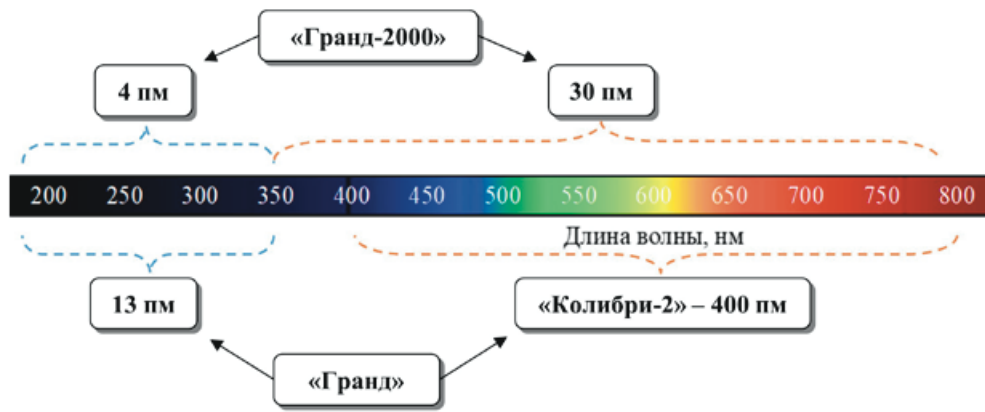


Рис. 1. Разрешение спектрометров по длинам волн.

Fig. 1. Wavelength resolution of the spectrometers.

образца равномерно рассыпали на транспортере и подавали в дуговой разряд. Обработку спектров проводили в программном обеспечении Атом 3.3.

В ходе работы были произведены по 3 съёмки 20 стандартных образцов различного состава (табл. 1) на двух спектрометрах. Полученные и обработанные в описанных условиях спектры стандартных образцов (СО) горных пород, руд, почв и осадков первой серии измерений использованы для построения градуировочных графиков (обучающая выборка), по которым определялись содержания элементов

в образцах остальных серий измерений (тестовая выборка). В обучении и тесте использовались одни и те же СО. На рис. 2 показаны, в качестве примера, градуировочные зависимости Cu 282.437 нм, построенные для двух спектрометров по обучающим выборкам СО.

Оптимальность выбранных условий получения, регистрации и обработки аналитических сигналов подтверждается линейными градуировочными графиками с углами наклона близким к 45°.

Таблица 1

Аттестованные значения содержания элементов в стандартных образцах

Table 1

Certified values of the concentration of elements in standard samples

Образец	Аттестованные содержания элементов, мас. %											
	Ag	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	As	Sn	Sb	Mo	Cr	Cd
ГСО 8079-94	0.00037	0.73	0.62	0.41	–	–	–	–	–	–	–	0.016
ГСО 8078-94	0.00016	0.38	0.21	0.15	–	–	–	–	–	–	–	0.0036
AMIS 516	–	0.007	–	–	0.112	0.0203	–	–	–	–	16.6	–
ХО-1	0.000058	0.07	–	–	0.11	–	–	–	–	–	–	–
СЧС-1	–	0.0034	0.00082	0.0096	0.0039	0.0013	0.004	0.00022	–	0.00017	0.0128	–
ГСО 7025-93	0.00008	0.077	–	–	–	–	–	–	–	0.067	–	–
СГХМ-4	–	0.025	0.011	0.039	0.0025	0.0009	–	0.04	0.017	–	0.0076	0.0009
КН-1	0.00234	3	–	–	5.4	–	–	–	–	–	–	–
СГХМ-3	0.00026	0.026	–	0.0144	0.0019	0.0011	–	0.0004	–	0.0029	0.0028	–
РСР-1	0.0029	10.3	–	0.015	1.1	0.017	–	–	–	–	–	–
СЗР-4	0.000036	–	–	–	–	–	0.5	–	0.00135	–	–	–
СО-33	0.0232	0.88	–	6.24	0.0015	0.0011	0.043	–	–	0.014	–	0.06
СЛг-1	0.000047	0.0039	0.00149	0.0097	0.005	0.002	0.0046	–	–	–	0.0116	–
РЗ-6	0.000073	–	–	–	–	–	0.09	–	–	–	–	–
СЗК-3	0.00057	–	–	–	–	–	8	–	0.02	–	–	–
Эт.1 *	0.000003	0.0006	0.0004	0.0003	0.0012	0.00013	0.003	0.0001	0.0003	0.00008	0.0007	0.00003
Эт.2 *	0.00001	0.0013	0.0011	0.001	0.0019	0.0002	0.01	0.0002	0.001	0.00015	0.0014	0.0001
Эт.4 *	0.0001	0.01	0.01	0.01	0.011	0.001	0.1	0.0011	0.01	0.001	0.01	0.001
Эт.6 *	0.001	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	1	0.01	0.1	0.01	0.1	0.01
Эт.8 *	0.01	1	1	1	1	0.1	–	0.1	–	–	1	0.1

Примечания: * – спектральные образцы сравнения БГГЭ, серия «Гранит-10» СОС № 493–11, «–» - содержание не аттестовано

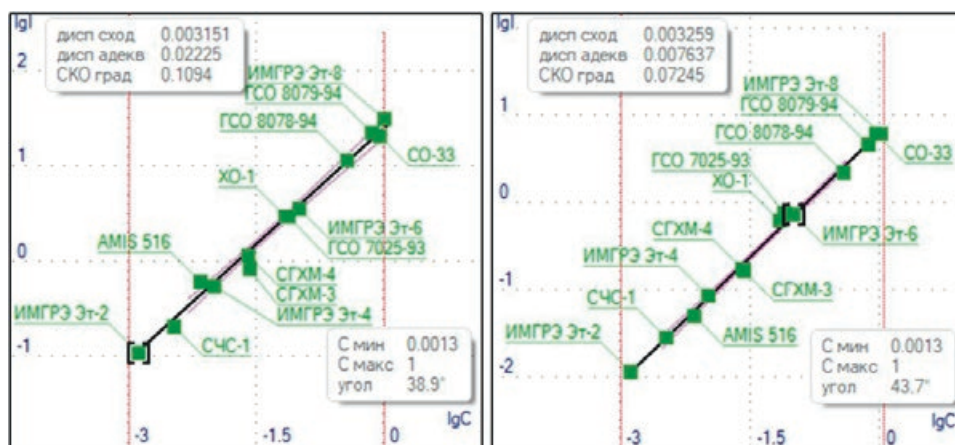


Рис. 2. Примеры градуировочных зависимостей содержания Cu 282.437 нм на двух спектрометрах: «Гранд» – слева, «Гранд-2000» – справа.

Fig. 2. Examples of calibration curves of the concentration of Cu (282.437 nm) on two spectrometers: Grand (on the left) and Grand-2000 (on the right).

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ

Как упоминалось ранее, в АЭС является актуальным увеличение разрешающей способности. Разрешение спектрального прибора напрямую влияет на аналитические характеристики спектрального анализа, так как в геологических пробах наблюдается большое количество спектральных линий, взаимные наложения которых приводит либо к завышению определяемых концентраций элемента,

либо занижению в случае, когда близко расположенные линии завышают значения определяемого спектрального фона в окрестности исследуемой спектральной линии [8]. По полученным в ходе эксперимента спектрам можно наблюдать такие влияния. Так, на рис. 3 показаны фрагменты спектров в окрестности линии Cd 228.802 нм, полученные при возбуждении СО ИМГРЭ-эт.4. Видно, что на спектрометре «Гранд-2000» происходит пространственное разделение линий кадмия и мышьяка, которые на спектрометре «Гранд» неразрешимы. Помимо разделения линий, регистрация спектра с высоким

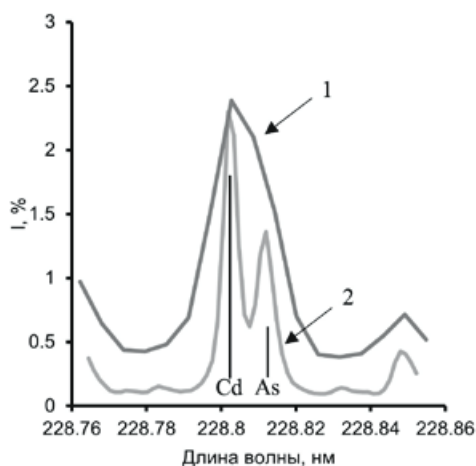


Рис. 3. Фрагменты спектров в окрестности линии Cd 228.802, зарегистрированные спектрометром «Гранд» (1) и «Гранд-2000» (2), полученные при возбуждении СО ИМГРЭ-эт.4. Интенсивность I спектра № 2 умножена на коэффициент 3.5 для согласования масштаба.

Fig. 3. Fragments of spectra in the vicinity of the Cd 228.802 line recorded by the Grand (1) and Grand-2000 (2) spectrometers upon excitation of a IMGRE-et.4 standard sample. Spectrum No. 2 intensity (I) is multiplied by a factor of 3.5 to match the scale.

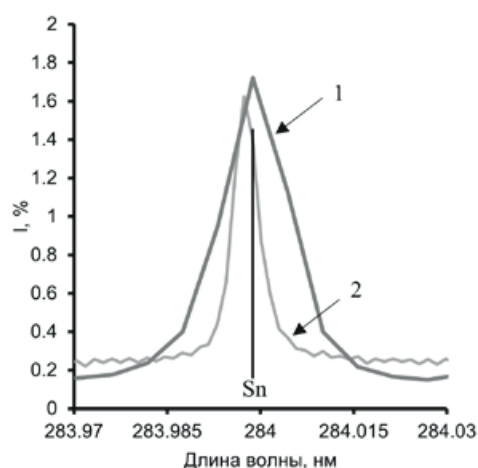


Рис. 4. Фрагменты спектров в окрестности спектральной линии Sn 283.999 нм зарегистрированный спектрометром «Гранд» (1) и спектрометром «Гранд-2000» (2), полученный при возбуждении СО ДВГ. Интенсивность I спектра № 2 умножена на коэффициент 9 для согласования масштаба.

Fig. 4. Fragments of spectra in the vicinity of the Sn 283.999 line recorded by the Grand (1) and Grand-2000 (2) spectrometers upon excitation of a DVG standard sample. Spectrum No. 2 intensity (I) is multiplied by a factor of 9 to match the scale.

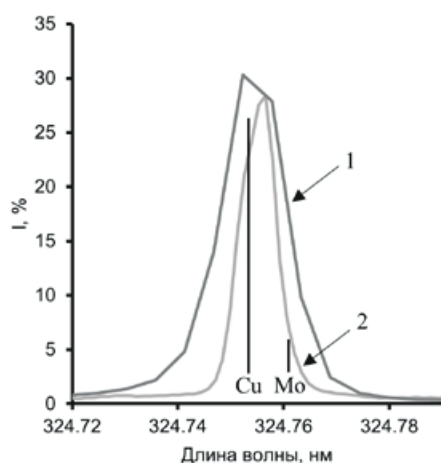


Рис. 5. Фрагмент спектра в окрестности спектральной линии Cu 324.7532 нм, зарегистрированный спектрометрами «Гранд» (1) и «Гранд-2000» (2), полученный при возбуждении СО ДВГ. Содержание меди 70 г/т. Интенсивность I спектра № 2 умножена на коэффициент 15 для согласования масштаба.

Fig. 5. Fragments of spectra in the vicinity of the Cu 324.7532 line recorded by the Grand (1) and Grand-2000 (2) spectrometers upon excitation of a DVG standard sample (copper concentration 70 g/t). Spectrum No. 2 intensity (I) is multiplied by a factor of 15 to match the scale.

разрешением предоставляет дополнительные возможности по уточнению длин волн спектральных линий в существующих базах, что можно наблюдать на рис. 4. Здесь приведен пример участков спектра в районе спектральной линии олова Sn 283.999 нм. Видно, что её положение в спектре, зарегистрированном «Гранд-2000», смещено левее относительно положения из базы данных и соответствует длине волны 283.9978 нм, при этом положение длин волн относительно фотоячеек линеек контролируется в каждом спектре корреляционным методом по спектральным линиям железа [12], что исключает сдвиг спектра по прошествии длительного времени от момента первоначального профилирования шкалы длин волн. При этом в спектре со спектрометра «Гранд» смещение данной линии не наблюдается в виду меньшего спектрального разрешения.

Дополнительную информацию можно получить и о форме спектральных линий, что не доступно на приборах с более низким разрешением. Так, на рис. 5 показан фрагмент спектра с чувствительной спектральной линией Cu 324.7532 нм. Видно, что даже при низкой интенсивности спектральная линия существенно уширена и ассиметрична, что может указывать на эффект самопоглощения данной спектральной линии даже на низких значениях содержания меди в пробе, в данном случае – 70 г/т. В спектрах с более низким разрешением уширения линии не наблюдается, что изображено на данном рисунке. Видно, что в базе данных спектральных

линий ПО «Атом» рядом с линией меди есть линия молибдена, которая в спектре с низким разрешением лежит в границах исследуемой спектральной линии, а в спектре с высоким разрешением находится достаточно далеко и может быть идентифицирована как отдельная спектральная линия.

На рис. 6 показан фрагмент спектра со спектральной линией Bi 306.772 нм, которая при низком разрешении (рис. 6, а) выглядит как немного уширенная, а при высоком (рис. 6, б), начиная с малых содержаний, когда спектральная линия только появляется из спектрального фона, выглядит как две отдельные линии. Тем не менее в базах данных спектральных линий, в том числе NIST [13], отмечена только одна длина волны линии висмута в данном диапазоне длин волн, которая расположена между двух этих линий.

Для определения метрологических характеристик по полученным спектрам первой серии измерений были построены градуировочные зависимости для 30 спектральных линий 11 элементов. Две последующие серии измерений, для тех же СО, использовались в качестве тестовых. Для определения массовой доли каждого элемента в пробе находили усредненный результат по всем исследуемым линиям элемента. При расчетах использовали все полученные данные за исключением случаев, когда было «заражение» пробы, т.е. проба СО смешивалась с остатками предыдущей пробы, которая обладала высокой концентрацией исследуемого элемента, в тракте подачи. Такие случаи выявлялись по значительно завышенным значениям содержания определяемого

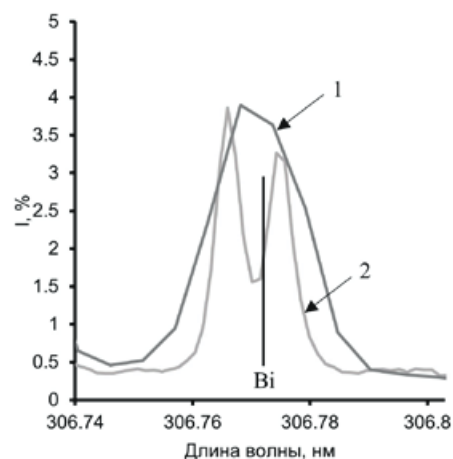


Рис. 6. Фрагмент спектра в окрестности спектральной линии Bi 306.772 нм, зарегистрированный спектрометром «Гранд» (1) и спектрометром «Гранд-2000» (2), полученный при возбуждении СО ДВГ. Интенсивность I спектра № 2 умножена на коэффициент 13.3 для согласования масштаба.

Fig. 6. Fragments of spectra in the vicinity of the Bi 306.772 line recorded by the Grand (1) and Grand-2000 (2) spectrometers upon excitation of a DVG standard sample. Spectrum No. 2 intensity (I) is multiplied by a factor of 13.3 to match the scale.

Метрологические характеристики определения элементов

Table 2

Metrological characteristics of the determination of elements

Элемент	Спектрометр «Гранд»		Спектрометр «Гранд-2000»	
	ОСП, %	ОСКО, %	ОСП, %	ОСКО, %
Ag	-55 ÷ 35	0 ÷ 14	-47 ÷ 28	0 ÷ 32
Cu	-31 ÷ 410	0 ÷ 23	-38 ÷ 80	1 ÷ 27
Pb	-31 ÷ 150	0 ÷ 32	-27 ÷ 55	0 ÷ 29
Zn	-85 ÷ 88	0 ÷ 31	-67 ÷ 46	0 ÷ 26
Ni	-25 ÷ 67	0 ÷ 15	-21 ÷ 93	0 ÷ 21
Co	-56 ÷ 130	0 ÷ 22	-41 ÷ 170	0 ÷ 27
As	-24 ÷ 38	0 ÷ 37	-39 ÷ 42	1 ÷ 22
Sn	-35 ÷ 50	0 ÷ 27	-55 ÷ 70	1 ÷ 27
Sb	-59 ÷ 70	0 ÷ 27	-45 ÷ 60	0 ÷ 31
Mo	-12 ÷ 13	0 ÷ 35	-44 ÷ 29	0 ÷ 34
Cr	-55 ÷ 71	0 ÷ 24	-77 ÷ 190	0 ÷ 20
Cd	-44 ÷ 100	0 ÷ 24	-19 ÷ 35	1 ÷ 27

Примечания: цветом отмечено изменение размаха ОСП спектрометра «Гранд-2000» относительно «Гранд»: зеленый – уменьшение; красный – увеличение.

элемента при первой регистрации исследуемого СО, величина которого уменьшалась в последующих повторных измерениях. По полученным данным производился расчет метрологических характеристик результатов определения концентраций 11 элементов для каждого СО:

- относительная систематическая погрешность (ОСП, %) являющаяся интервальной оценкой и характеризующая правильность полученных результатов. Тенденция к росту величины ОСП по модулю указывает на возрастающие влияния различных факторов: отличия по матричному составу (под матричным элементом, согласно IUPAC [14], понимают элемент образца отлич-

ный от анализта), заражение пробы, а также наличие спектральных помех, влияние которых должно уменьшиться с увеличением разрешающей способности спектрометра.

- относительное среднеквадратичное отклонение (ОСКО) результатов параллельных измерений от среднего характеризует в основном равномерность подачи пробы и однородность распределения анализта в проанализированной массе СО.
- диапазоны вариации этих характеристик.

ОСП вычисляли как отношение разницы между аттестованным и измеренным значением содержания к аттестованному значению. Минимальные и

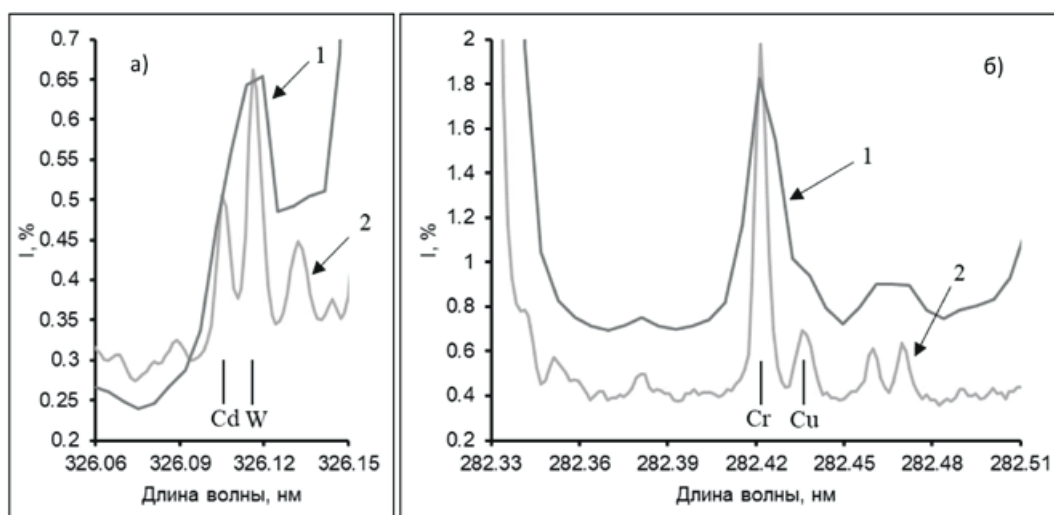


Рис. 7. Фрагменты спектров в окрестности линий Cd 326.1055 (а) и Cu 282.437 нм (б), зарегистрированные спектрометром «Гранд» (1) и спектрометром «Гранд-2000» (2), полученные при возбуждении СО СГХМ-4 (а) и AMIS-516 (б). Интенсивность *I* спектра № 2 умножена на коэффициент 13.8 для согласования масштаба.

Fig. 7. Fragments of spectra in the vicinity of the Cd 326.1055 (a) and Cu 282.437 nm (b) lines recorded by the Grand (1) and Grand-2000(2) spectrometers upon excitation of SGKhM-4 (a) and AMIS -516 (b) standard samples. Intensity (*I*) of spectra No. 2 are multiplied by a factor of 13.8 to match the scale.

максимальные значения ОСП вычисляли по всем СО в обеих тестовых выборках. В табл. 2 представлены интервальные оценки ОСП и ОСКО для разных элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ данных, представленных в табл. 2, показал, что при использовании высокоразрешающего спектрометра «Гранд-2000» для анализа разнотипных геологических проб наблюдается как уменьшение ОСП результатов определения массовой доли элементов, так и увеличение. Уменьшение ОСП наблюдается для проб со спектральными наложениями линий мешающих элементов, например, вследствие снижения влияния мешающих линий хрома в СО AMIS-516 произошло снижение ОСП определения содержания меди с 410 % до 14 %. Пример подобной помехи для линии Cu 282.437 нм приведен на рис. 7, б, аналогичные помехи наблюдались на спектральных линиях Cu 261.8365 и Cu 296.1165 нм. По той же причине произошло уменьшение по модулю значения ОСП результатов определения кадмия в СО СГХМ-4, оно изменилось с 100 до 3 % (рис. 7, а).

На рис. 8 изображен другой вид спектральной помехи. Здесь в результате высокого содержания в СО СГХМ-3 кальция (12.7 % мас.) происходит повышение фона в окрестности исследуемой линии Zn 334.5015 нм, что приводит к занижению результата определения массовой доли цинка на спектрометре «Гранд» (ОСП по модулю составила 85 %), в то время как на спектрометре «Гранд-2000» вклад этой помехи снижен (ОСП – 64 %).

Помимо снижения ОСП, для ряда элементов (Ni , Co , As , Sn , Mo , Cr) обнаруживалось и ее увеличение по модулю. Например, в случае снижения

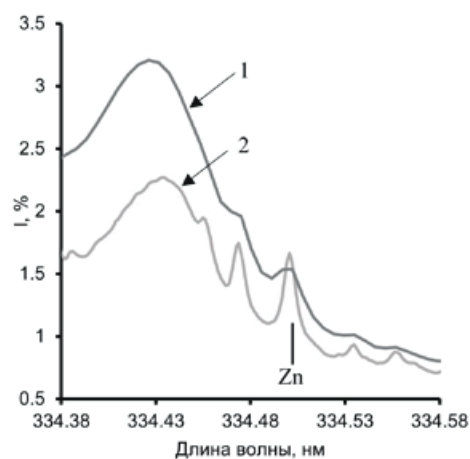


Рис. 8. Фрагмент спектра в окрестности линии Zn 334.5015 нм, зарегистрированный спектрометром «Гранд» (1) и спектрометром «Гранд-2000» (2), полученный при возбуждении СО СГХМ-3. Интенсивность I спектра № 2 умножена на коэффициент 13.8 для согласования масштаба.

Fig. 8. Fragments of spectra in the vicinity of the Zn 334.5015 line recorded by the Grand (1) and Grand-2000 (2) spectrometers upon excitation of a SGKhM-3 standard sample. Spectrum No. 2 intensity (I) is multiplied by a factor of 13.8 to match the scale.

спектральных помех на линии олова (рис. 9) в СО СЧС-1 произошло занижение результатов определения значений массовой доли олова при использовании спектрометра «Гранд-2000». ОСП изменилась с 9 % до -50 %. Такое же занижение результатов наблюдалось и для Cr , но здесь не удалось установить никаких спектральных наложений, влияющих на результаты анализа. Тем не менее размах ОСП при использовании спектрометра «Гранд» составлял 126 %, а при замене на «Гранд-2000» увеличился до

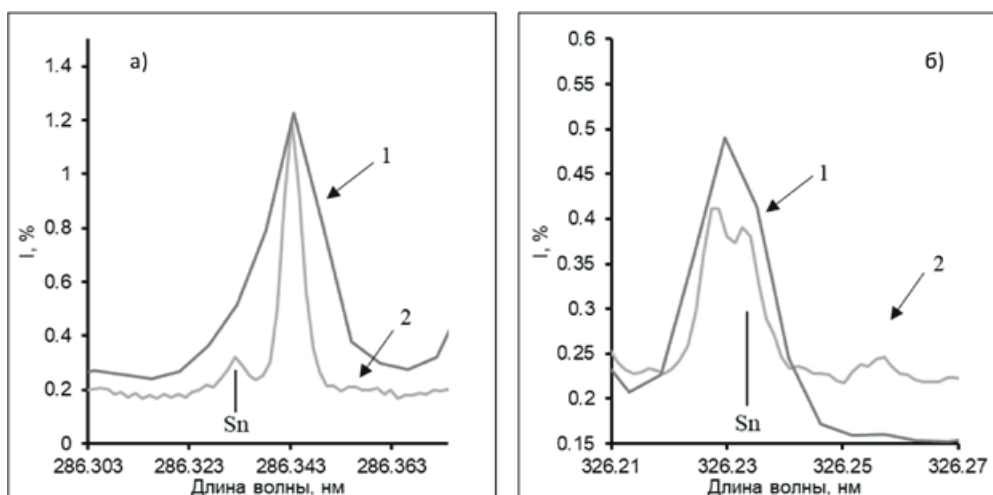


Рис. 9. Фрагменты спектров в окрестности линий Sn 286.332 (а) и 326.234 нм (б), зарегистрированные спектрометром «Гранд» (1) и спектрометром «Гранд-2000» (2), полученные при возбуждении СО СЧС-1. Интенсивности I спектров № 2 умножены на коэффициенты 9 (а) и 15 (б) для согласования масштаба.

Fig. 9. Fragments of spectra in the vicinity of the Sn 286.332 (a) and 326.234 nm (b) lines recorded by the Grand (1) and Grand-2000 (2) spectrometers upon excitation of a SChS-1 standard sample. Intensity (I) of spectra No. 2 are multiplied by a factor of 9 (a) and 15 (b) to match the scale.

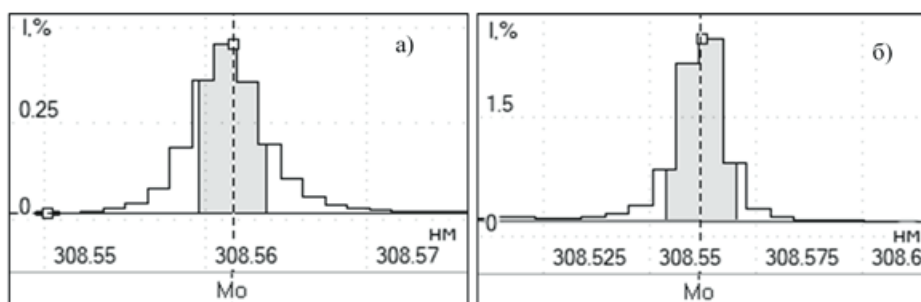


Рис. 10. Фрагмент спектра из ПО «Атом» в окрестности линии Mo 308.561, зарегистрированный спектрометром «Гранд-2000» (а) и спектрометром «Гранд» (б) для ГСО 7025-93.

Fig. 10. Fragment of spectrum in the vicinity of the Mo 308.561 line recorded by the Grand-2000 (a) and Grand (b) spectrometers for a GSO 7025-93 standard sample.

267 %. Данные изменения могут свидетельствовать о дополнительных неучтенных влияющих факторах.

Так же наблюдалось увеличение размаха ОСП с использованием спектрометра «Гранд-2000» в результате действия явления самопоглощения. Так ОСП определения массовой доли молибдена спектрометром «Гранд» в СО ГСО 7025-93 составляла 10 %, а спектрометром «Гранд-2000» – 25 %. На рис. 10 видно, что алгоритм измерения интенсивности по интегралу трёх фотоячеек в случае уширенной линии, испытывающей самопоглощение, некорректен и требует доработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование спектрометра «Гранд-2000» с линейками фотодетекторов БЛПП-4000, обладающего втрое лучшим спектральным разрешением, чем спектрометр «Гранд» с линейками БЛПП-2000, при решении задачи определения массовых долей элементов в геологических и техногенных порошковых пробах не приводит к очевидному улучшению результата. Несомненно, увеличение разрешающей способности уменьшает спектральные помехи со стороны мешающих элементов, но это приводит как к уменьшению, так и к увеличению значения ОСП по модулю, что может говорить о дополнительных неучтенных влияющих факторах, например, неоптимальных для данного прибора алгоритмов обработки спектров. Полученные результаты показывают хорошие перспективы при использовании спектрометра «Гранд-2000» для определения массовых долей вещества в пробах со сложным спектром, но также указывают на необходимость проведения дополнительных исследований для определения оптимальных параметров обработки спектров. Кроме того, во время проведения данной работы выявлена возможность применения спектрометра «Гранд-2000» для уточнения и корректировки существующей базы данных длин волн спектральных линий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баландина Н.П., Захарова М.Л. Новые возможности применения трехфазной дуги и анализатора МАЭС для спектрального анализа горных пород // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1, часть II. С. 31–34.
2. Распределение иттрия и иттербия в породах Норильского региона / Л.К. Мирошникова [и др.] // Научный вестник Арктики. 2020. № 9. С. 44–49.
3. Аполицкий В.Н. Прямой интегрально-сцинтилляционный атомный эмиссионный спектральный метод анализа порошковых проб // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2010. Т. 76, № 2. С. 3–9.
4. Эмиссионное определение фтора с использованием комплекса «Гранд-Поток» с введением пробы в дуговой разряд способом просыпки – вдувания / Г.А. Шевелев [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1, часть II. С. 45–49.
5. Атомно-эмиссионное определение благородных металлов в пробах из гидротерм вблизи вулканов Курильских островов с использованием комплекса «Гранд-Поток» / С.Б. Заякина [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1, часть II. С. 38–41.
6. Сравнение результатов сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа, полученных с использованием установки «Поток» и дугового двухструйного плазмотрона «Факел» / А.С. Шавекин [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1, часть II. С. 97–100.
7. Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана / Г.А. Шевелев [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1, часть II. С. 38–44.
8. Пупышев А.А. Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1, часть II. С. 15–32.
9. Бабин С.А., Селюнин Д.О., Лабусов В.А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1, часть II. С. 96–102.
10. Лабусов В.А., Бехтерев А.В., Гаранин В.Г. Спектрометры с анализаторами МАЭС на основе новых линеек фотодетекторов // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25, № 4. С. 262–272.

11. Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1, часть II. С. 24–33.
12. Панкратов С.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А. Автоматическое подпрофилирование спектра по заданным элементам с помощью кросс-корреляции // Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, 2013. С. 124–128. [Электронный ресурс]: <http://www.vmk.ru/publications.html>. (дата обращения 01.09.2021).
13. Kramida A., Ralchenko Y., Reader J. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.6.1) // NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.8). 2021. [Электронный ресурс]: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>. (дата обращения 01.09.2021).
14. Guilbault G.G., Hjelm M. Nomenclature for automated and mechanised analysis (Recommendations 1989) // Pure Appl. Chem. 1989. V. 61, № 9. P. 1657–1664.
6. Shavekin A. S., Kuptsov A. V., Zayakina S. B., Anoshin G. N. [Comparison of the Results of Scintillation Atomic Emission Analysis Obtained on Spectral System “Potok” and a Two-Jet Arc Plasmatron “Fakel”]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2017, vol. 83, no. 1, Part II, pp. 97–100 (in Russian). DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-97-100
7. Shevelev G.A., Vasilenko L.I., Kamenskaya E.N., Turmagambetov T.S., Kamensky N.G., Poyauel A.A., Aibekov K.D. [Noble and Rare Metals in Some Coal Deposits of Kazakhstan]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2019, vol. 85, no. 1, Part II, pp. 38–44 (in Russian). DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44
8. Pupyshev A.A. [Spectral interferences and their correction in atomic emission spectral analysis]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2019, vol. 85, no. 1, Part II, pp. 15–32 (in Russian). DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-15-32
9. Babin S.A., Selyunin D.O. & Labusov V.A. High-Speed Multichannel MAES Analyzers Based on BLPP-2000 and BLPP-4000 Photodetector Arrays. *Inorganic Materials*, 2020, vol. 56, no. 14, pp. 1431–1435. <https://doi.org/10.1134/S0020168520140022>
10. Labusov V.A., Behterev A.V., Garanin V.G. [Spectrometers with MAES analyzers based on new photodetector arrays]. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2021, vol. 25, no. 4, pp. 262–272 (in Russian).
11. Shabanova E.V., Bus'ko A.E., Vasil'eva I.E. [Scintillation Arc Atomic Emission Analysis of Powder Samples Using MAES with High Temporal Resolution]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials], 2012, vol. 78, no. 1, Part II, pp. 24–33 (in Russian).
12. Pankratov S.V., Labusov V.A., Neklyudov O.A. [Automatic sub-profiling of the spectrum for specified elements using cross-correlation]. *Materiialy XIII Mezhdunarodnogo simpoziuma. «Primenenie analizatorov MAES v promyshlennosti». [Materials of the XIII International Symposium. “Application of MAES analyzers in industry”]*, 2013. pp. 124–128. Available at: <http://www.vmk.ru/publications.html>. (Accessed 22 September 2021).
13. Kramida A., Ralchenko Y., Reader J. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.6.1). Available at: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>. (Accessed 01 September 2021).
14. Guilbault G.G., Hjelm M. Nomenclature for automated and mechanised analysis (Recommendations 1989). *Pure Appl. Chem.* 1989, vol. 61, no 9, pp. 1657–1664. doi:10.1351/pac198961091657

REFERENCES

1. Balandina N.P., Zakharova M.L. [New Applications of a Three-Phase Arc and a MAES Analyzer for Spectral Analysis of Rocks]. *Zavodskaya laboratoriya Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2017, vol. 83, no. 1, Part II, pp. 31–34 (in Russian). DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-31-34
2. Miroshnikova L.K. Semenyakina N.V., Fillipova N.E., Sharov S.A. [Distribution of yttrium and ytterbium in the rocks of the Norilsk region]. *Nauchnyi vestnik Arktiki [Arctic Scientific Bulletin]*, 2020, no. 9, pp. 44–49 (in Russian)
3. Apolitskii V.N. Direct integral-scintillation atomic-emission spectroscopic analysis of powder samples. *Inorganic Materials*, 2011, vol. 47, pp. 1505–1511. doi:10.1134/S002016851140032
4. Shevelev G. A., Vasilenko L. I., Pakhorukova O. M., Kosheleva O. N., Turmagambetov T. S., Kamenskaya E. N., Kamensky N. G., Dzyuba A. A. [Emission determination of fluorine using «Grand-Potok» complex with sample injection into dc arc by spill-injection method]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]. 2019, vol. 85, no. 1, Part II, pp. 45–49 (in Russian). DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-45-49
5. Zayakina S. B., Lesnov F. P., Anoshin G. N., Balukhtin A. V. [Capabilities of a «Grand-Potok» System for Atomic-Emission Determination of Noble Metals in the Samples from Hydrotherms near the Volcanoes of the Kuril Islands]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2015, vol. 81, no. 1, Part II. pp. 38–41 (in Russian)