

О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПОРОШКОВЫХ ПРОБ

А.Н. Путьмаков¹, Л.Н. Комиссарова², И.Р. Шелпакова²

¹ООО «ВМК-Оптоэлектроника»
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, 1
putmakov@vmk.ru

²Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Россия, 630090, Новосибирск, Пр. Ак. Лаврентьева, 3
shelp@che.nsk.su

Поступила в редакцию 22 октября 2008 г.

Рассмотрены способы расширения возможностей атомно-эмиссионного спектрального анализа путем замены дифракционной решетки спектрального прибора, установки цилиндрической линзы на выходе спектрометра, изменения осветительной системы входной щели, а также путем учета фракционного поступления элементов из кратера графитового электрода в плазму разряда при многоэлементном анализе.

Ключевые слова: дифракционная решетка, цилиндрическая линза, осветительная система, пределы обнаружения аналитов.

Путьмаков Анатолий Николаевич – главный инженер ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

Область научных интересов: в течение последних 18 лет - модернизация спектральных приборов, создание атомно-эмиссионных спектрометров и источников возбуждения излучения для них.

Автор 30 научных работ.

Комиссарова Любовь Николаевна – ведущий инженер аналитической лаборатории ИНХ им. акад. А.В. Николаева СО РАН с 25-летним опытом работы в области спектрального анализа высокочистых веществ, в том числе с предварительным концентрированием примесей методом отгонки основы пробы.

Автор 18 опубликованных работ.

Шелпакова Ирина Рудольфовна – главный научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ им. акад. А.В. Николаева СО РАН, доктор химических наук, профессор.

Область научных интересов: анализ высокочистых веществ, определение низких концентраций элементов, атомный спектральный анализ.

Автор более 150 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах и двух монографий.

Благодаря экспрессности, многоэлементности и низким пределам обнаружения элементов атомно-эмиссионный спектральный (АЭС) анализ в настоящее время занимает ведущее место в аналитических лабораториях предприятий. С применением многоэлементных полупроводниковых приемников излучения возможности метода значительно расширились. Спектральный анализ с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) [1] и программным обеспечением (ПО) «АТОМ» [2] стал нагляднее и доступнее, появились возможности сравнительно быстрого совершенствования методик анализа и оптимизации параметров приборного комплекса для решения конкретных аналитических задач. Целью настоящей работы является экспериментальное изучение расширения возможностей АЭС анализа путем модернизации спектрометров, оснащенных МАЭС (замена

дифракционной решетки, оптимизация базового времени экспозиции, установка цилиндрической линзы на выходе спектрометра) и более полного использования возможностей ПО «АТОМ» (учет фракционного поступления элементов из кратера графитового электрода в плазму разряда при многоэлементном анализе).

Оптимизация регистрируемого спектрального диапазона

На спектрографе PGS-2 со стандартной дифракционной решеткой (шаг нарезки 651 штрихов/мм, максимум интенсивности спектра в области длины волны $\lambda = 300$ нм) одновременно регистрируется 200 нм спектра (чаще всего диапазон 200-400 нм) с дисперсией 0.78 нм/мм. В качестве

примера на рис. 1 приведен спектр образца сравнения (ОС) на основе графитового порошка, содержащего примеси на уровне 10 ppm, зарегистрированный анализатором МАЭС. Под спектром отмечены аналитические линии, использованные в методике анализа графитового концентрата микропримесей. Из рисунка видно, что в этом случае из 8 линеек анализатора для регистрации аналитических линий реально используется только 6, так как диапазон спектра 345-400 нм занимают линии CN. В коротковолновой части спектра ($\lambda < 228$ нм) используется только линия Zn 213.875 нм, так как в этой части диапазона спектр имеет слабую интенсивность. В то же время время для разделения некоторых спектральных линий дисперсия спектрометра недостаточна.

Нами произведена замена стандартной решетки на изготовленную специально для PGS-2 решетку с шагом нарезки 900 штрихов/мм и максимумом интенсивности спектра в области $\lambda = 250$ нм. При этом регистрируемый спектральный диапазон уменьшился до 140 нм (205-345 нм) с сохранением регистрации всех аналитических линий и увеличением почти в 1,5 раза дисперсии спектрометра. Сдвиг максимума интенсивности в коротковолновую часть спектра при замене решетки хорошо виден на спектрах вольфрама в диапазоне 205-345 нм, зарегистрированных с разными дифракционными решетками (рис. 2). Из рисунка видно также увеличение разрешающей способности прибора.

Положительный эффект достигнут также при замене дифракционной решетки на спектрографах

ДФС-13, ДФС-8 и квантометре МФС-8. Естественно, что увеличение разрешающей способности прибора сопровождается сокращением регистрируемого спектрального диапазона.

Оптимизация базового времени экспозиции

Базовое время экспозиции (время накопления сигнала на каждом фотодиоде анализатора МАЭС) может задаваться пользователем в широких пределах – от миллисекунд до минут. Минимальное время экспозиции определяется, как $t_{\min} = n \cdot 0.002$ мс, где n - количество фотодиодов в анализаторе МАЭС (в нашем случае $n = 20640$). Максимальное время базовой экспозиции ограничено заполнением фотоячеек темновым сигналом фотодиода. Это время определяется температурой радиатора, на котором установлены кристаллы фотоприёмников (в нашем случае на радиаторе термостатом поддерживается постоянная температура $+17^\circ\text{C}$). На рис. 3 показаны темновые сигналы фотоприёмников при разных временах базовой экспозиции (125, 500, 1000 и 2000 мс). При $t_{\text{эксп}} = 2000$ мс почти 40 % динамического диапазона аналого-цифрового преобразователя, измеряющего сигнал с выхода линейки фотодиодов, занимает темновой сигнал. Снижение этого сигнала сопровождается уменьшением шума, регистрируемого анализатором МАЭС (рис. 4). Шум снижается также за счет увеличения числа накоплений сигнала.

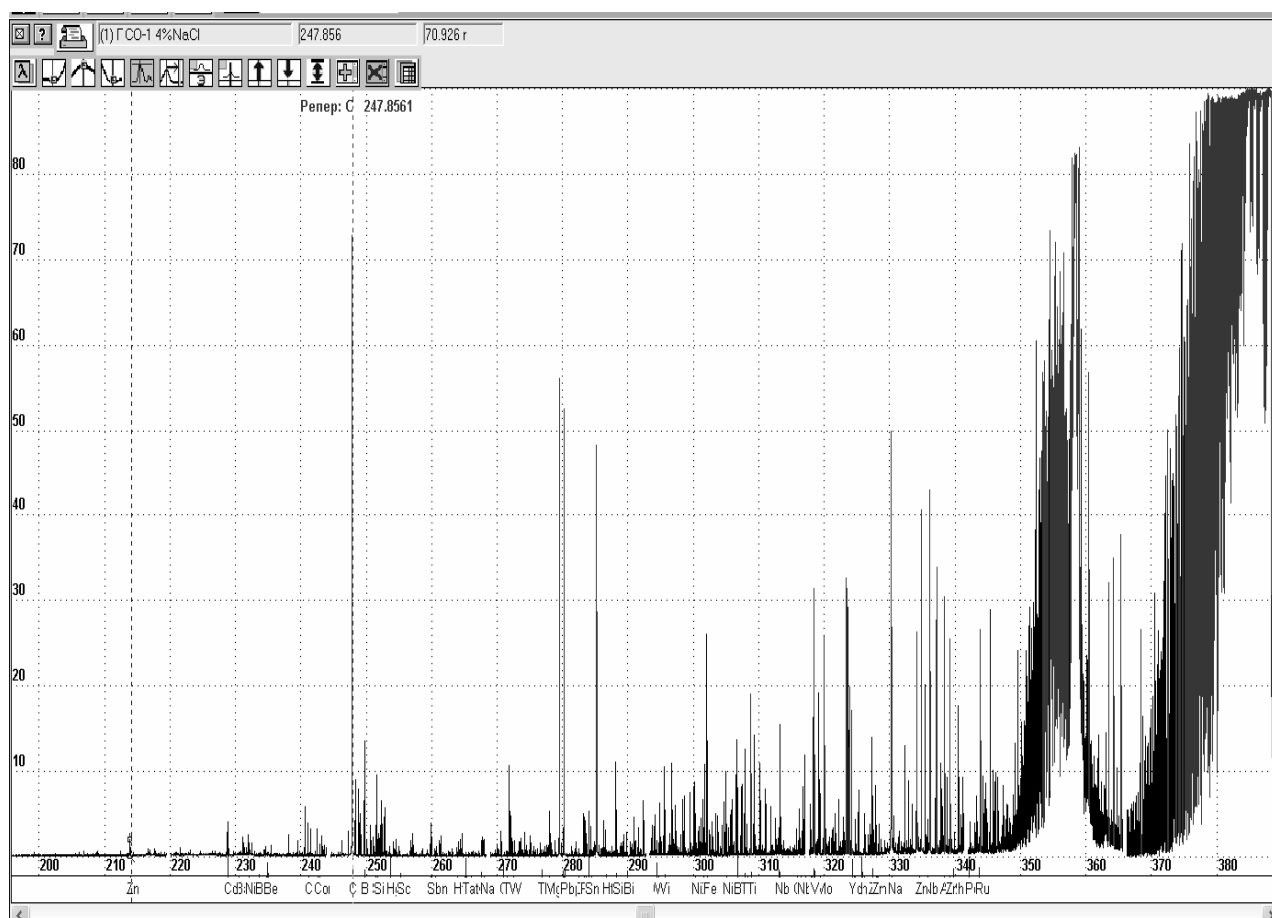


Рис. 1. Спектр ОС на основе графитового порошка (PGS-2, стандартная дифракционная решётка)

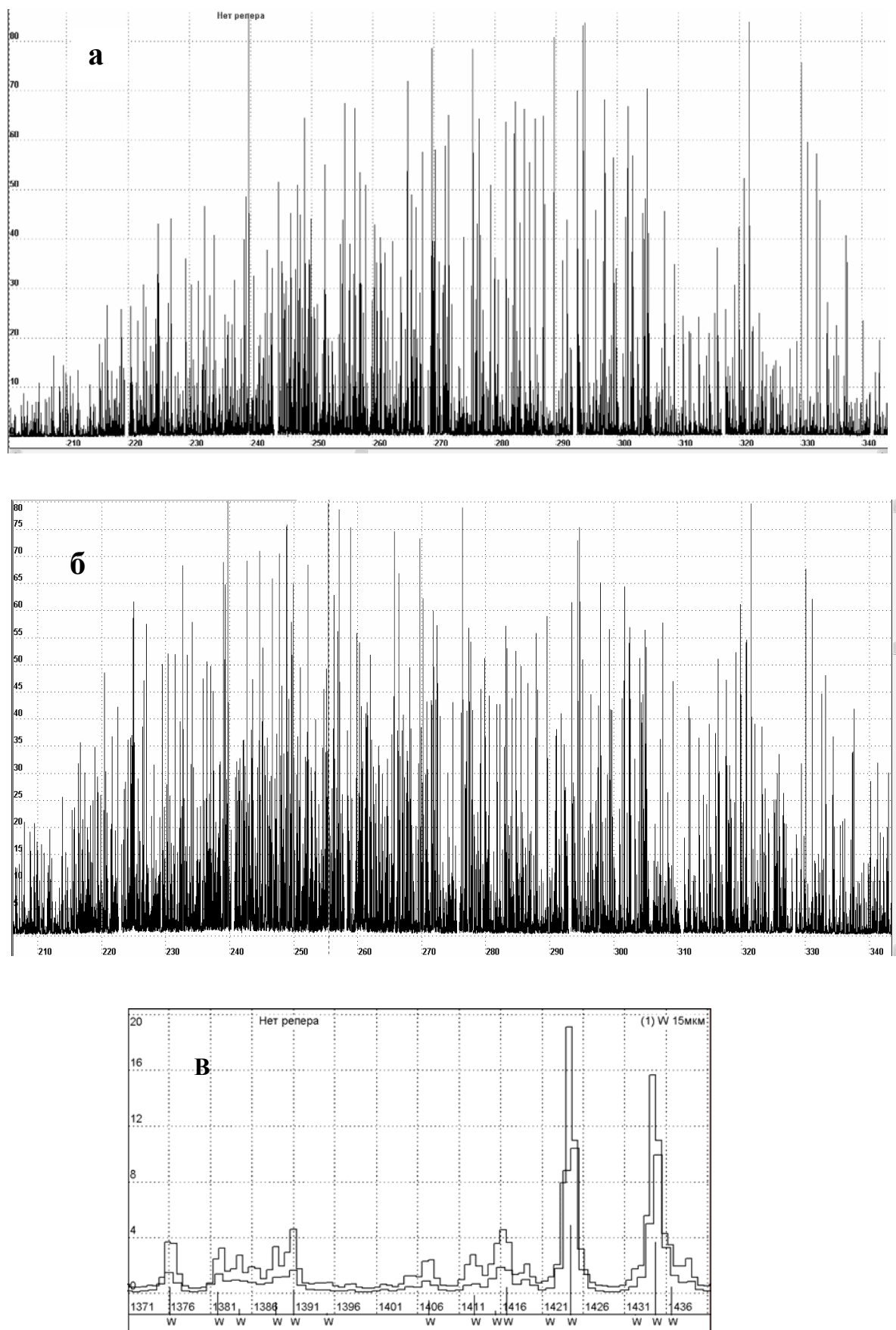


Рис. 2. Спектры W, зарегистрированные на PGS-2 с дифракционной решеткой 651 штрихов/мм (а), 900 штрихов/мм (б) и наложенные друг на друга участки спектра W в диапазоне 228.3 нм - 228.9 нм (в)

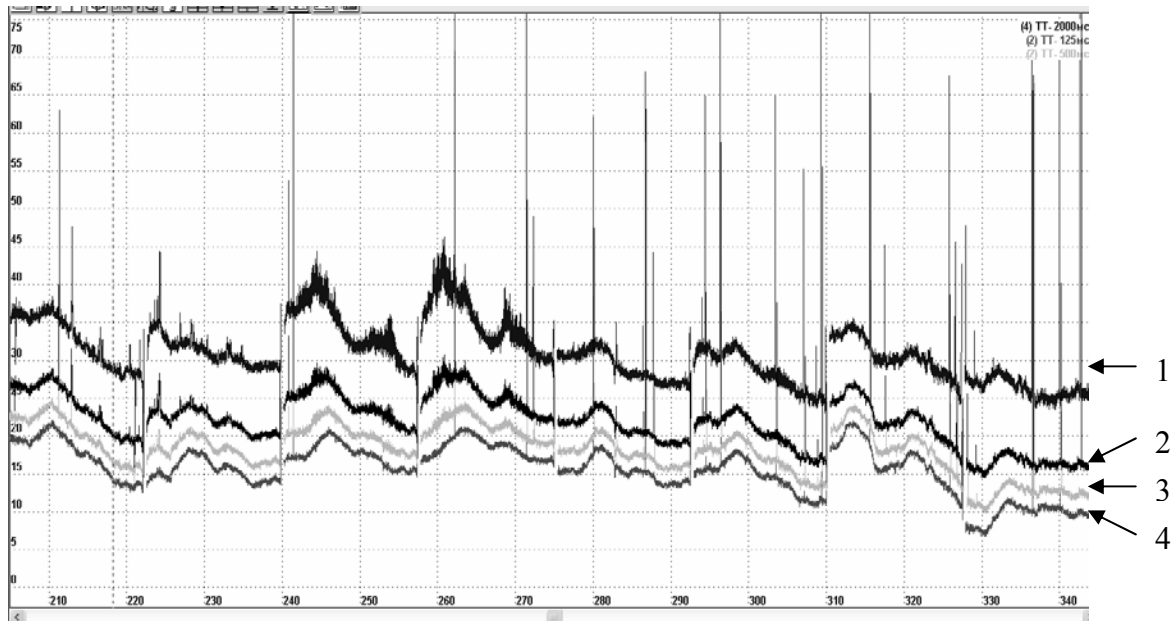


Рис. 3. Темновой сигнал фотоприёмников при разном времени базовой экспозиции: 1 – 1000, 2 – 500, 3 – 250, 4 – 125 мс

Отсюда следует, что для расширения динамического диапазона регистрируемых сигналов полезно уменьшение базового времени экспозиции, однако слабый спектр при этом может быть не зарегистрирован. При уменьшении базового времени экспозиции удается повысить отношение сигнал/шум за счет накопления большего количества спектров за время анализа. Чтобы компенсировать ослабление сигнала, следует увеличить световой поток на входную щель прибора [3].

Увеличение светосилы спектрометра

В большинстве спектральных приборов входная щель имеет высоту 10-15 мм, тогда как высота фотодиода в анализаторе МАЭС равна 1 мм. С помощью цилиндрической линзы возможно, собирая излучение со всей высоты входной щели, уменьшить высоту спектра до 1 мм. Почти десятикратное увеличение количества фотонов, падающих на фотодиоды, позволяет повысить интенсивность регистрируемого спектра, что особенно актуально при работе со спектрометрами с низкой светосилой (ДФС-13, ДФС-8) и при регистрации спектров слабой интенсивности (например, регистрация спектра за одну вспышку лазера, регистрация спектра при малом времени базовой экспозиции). Становится возможным также изучение динамики быстропротекающих процессов в источниках излучения. В работе [4] на спектрографе ДФС-8 с помощью цилиндрической линзы регистрируются отдельные вспышки частиц пробы в плазме двухструйного дугового плазматрона (сцинтилляционный анализ). Отметим также, что возможность уменьшения базовой экспозиции благодаря увеличению светосилы спектрометра позволяет существенно увеличить динамический диапазон системы регистрации.

Снижение пределов обнаружения элементов

Снижение пределов обнаружения (C_{min}) анализов – важная задача при определении примесного состава высокочистых веществ. Известно, что предел обнаружения элемента по заданной методике определяется величиной отношения полезного сигнала к шуму. Шум спектрального фона S_{ϕ} формируется в основном тремя составляющими [5, с. 177]:

$$S_{\phi}^2 = S_{уст.}^2 + S_{оп}^2 + S_{рег.}^2,$$

где $S_{уст.}$ – стандартное отклонение излучения фона

источником излучения, $S_{оп}$ – стандартное отклонение

фотонного (дробового) шума, $S_{рег.}$ – стандартное

отклонение, характеризующее систему регистрации: среднее квадратичное отклонение (СКО) электронного

тракта, СКО темнового сигнала. Основной вклад в $S_{рег.}$

вносит шум фотодиодов (шум темнового сигнала). В случае дуговых источников излучения дробовым шумом сигнала и шумом темнового сигнала можно пренебречь

по сравнению с $S_{уст.}^2$.

Рассмотрим одну из возможностей снижения последней величины в многоэлементной методике анализа графитового концентрата микропримесей, разработанной и аттестованной в ИНХ СО РАН. Методика реализуется на спектрографе PGS-2 и предусматривает использование набора ОС на основе графитового порошка, содержащего 4 % NaCl и несколько десятков примесей в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ % мас.

Условия спектрального анализа следующие: дуга постоянного тока, ток – 13.5 А (дуговой генератор ШМ-25), графитовые электроды марки ОСЧ-7-4 с кратером глубиной 2.5 мм и диаметром 4 мм; регистрация спектров МАЭС. Навеска ОС или графитового концентрата в электроде – 20 мг, время экспозиции – 20 с. Эта методика разработана для фотографической регистрации и предусматривает регистрацию спектра за время полного испарения всех аналитов.

Аналиты поступают в плазму дугового разряда из кратера электрода в разное время в соответствии с расположением их в рядах летучести Русанова.

Длительность и интенсивность их излучения зависит от температуры дуги, глубины кратера электрода, фазового состава пробы и многих других факторов. Эти процессы хорошо изучены и существует много публикаций о фракционном испарении. Тем не менее, рассматриваемая методика (как и многие методики многоэлементного анализа) не предусматривает учет фракционного испарения каждого аналита на практике. Анализатор МАЭС регистрирует большое количество спектров за полное время экспозиции (в нашем случае за 20 с регистрируется 160 спектров), и с помощью программы АТОМ можно вычислять интенсивности аналитических линий в

заранее заданные интервалы времени. На рис. 5 приведены кривые выгорания Тl, Ge, Pt, Zn, Na и Al, из которых следует, что излучение легколетучих элементов максимально в первые секунды горения дуги, тогда как труднолетучих (Pt) – в последние. На рис. 6 представлены спектры, зарегистрированные на 2-ой и 18-ой секундах горения дуги, из которых видно, что в спектре 18-ой секунды возросло среднее значение фона и увеличился спектральный шум. Спектральный фон и шум фона возрастают после выгорания натрия, когда повышается температура дугового разряда, причем увеличение фона и шума неравномерно по спектру: наибольшее увеличение наблюдается в коротковолновой области, где расположена аналитическая линия цинка Zn 213.856 нм.

Регистрация интенсивности аналитических линий легколетучих элементов (Bi, Sn, Tl, Cd, Ga, Ge, In, Pb, Sb, Zn и др.) только в первые секунды горения дуги способствует исключению некоторых спектральных наложений и снижению пределов обнаружения аналитов. На рис. 7 приведен участок спектра с аналитической линией Zn 213.856 нм, усреднённый за полное время экспозиции – 20 с и за первые 10 с. Видно, что при меньшем уровне спектрального фона линия Zn 213.856 нм интенсивнее на втором спектре. Важное значение имеет также выбор точек измерения фона.

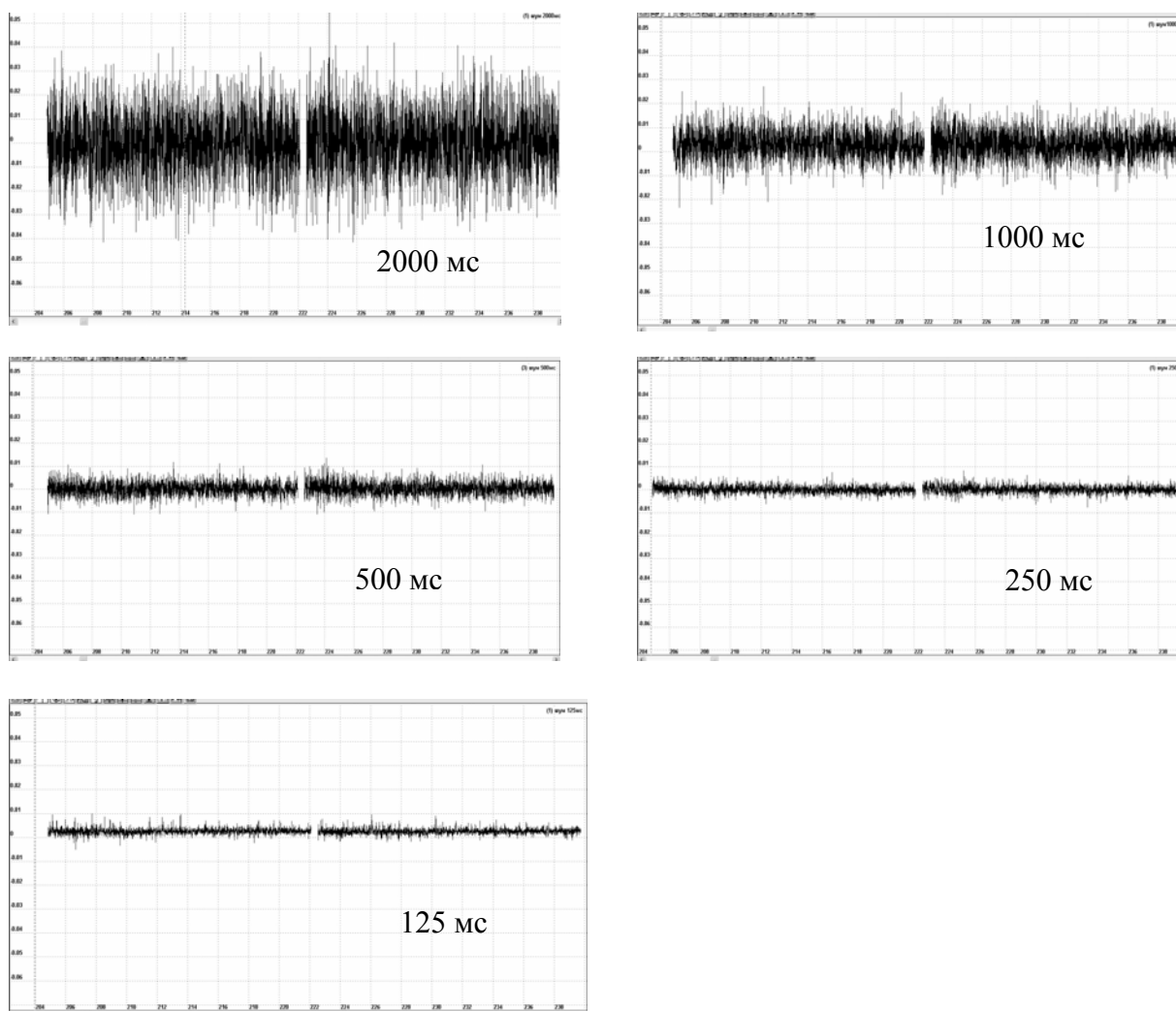


Рис. 4. Шум фотодиодов первых двух линеек за полную экспозицию 20 с (на графиках указана базовая экспозиция).

В качестве примера мы сравнили пределы обнаружения таллия и цинка, полученные при регистрации сигналов всех аналитов за 20 с и при регистрации спектра конкретного аналита за время его испарения (10 с для цинка и 5 с для таллия). В табл. 1-3 приведены полученные данные. Здесь I_n – средняя интенсивность аналитической линии, I_ϕ – средняя интенсивность фона под аналитической линией, s_ϕ – средняя квадратичная погрешность величины I_ϕ (СКО фона), n – число параллельных спектров. В случае цинка

в спектрах контрольного опыта (к.о.) на месте аналитической линии обнаруживаются слабые линии, принадлежащие, по-видимому, молекулярному спектру. В этом случае для построения прямолинейного градуировочного графика в каждом спектре к.о. определяли интенсивность той части молекулярных линий, которая накладывается на аналитическую линию цинка ($I_{л, к.о.}$, рис. 8), находили среднее значение этой величины и вычитали его из интенсивностей линии Zn 213.856 нм во всех спектрах ОС.

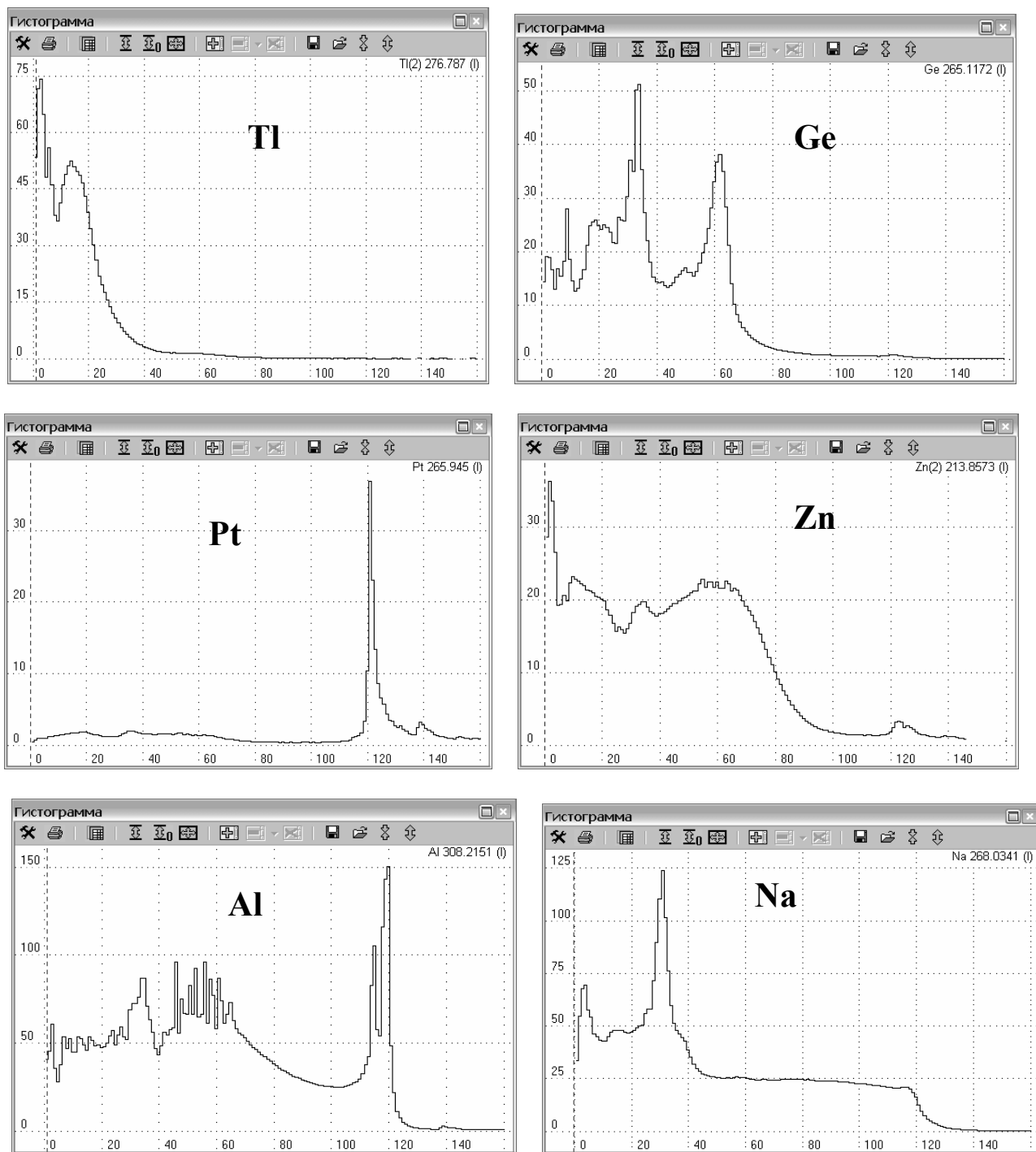


Рис. 5. Кривые выгорания элементов из кратера графитового электрода за 20 сек., зарегистрированные с дискретностью 125 мс. По оси абсцисс - номер спектра

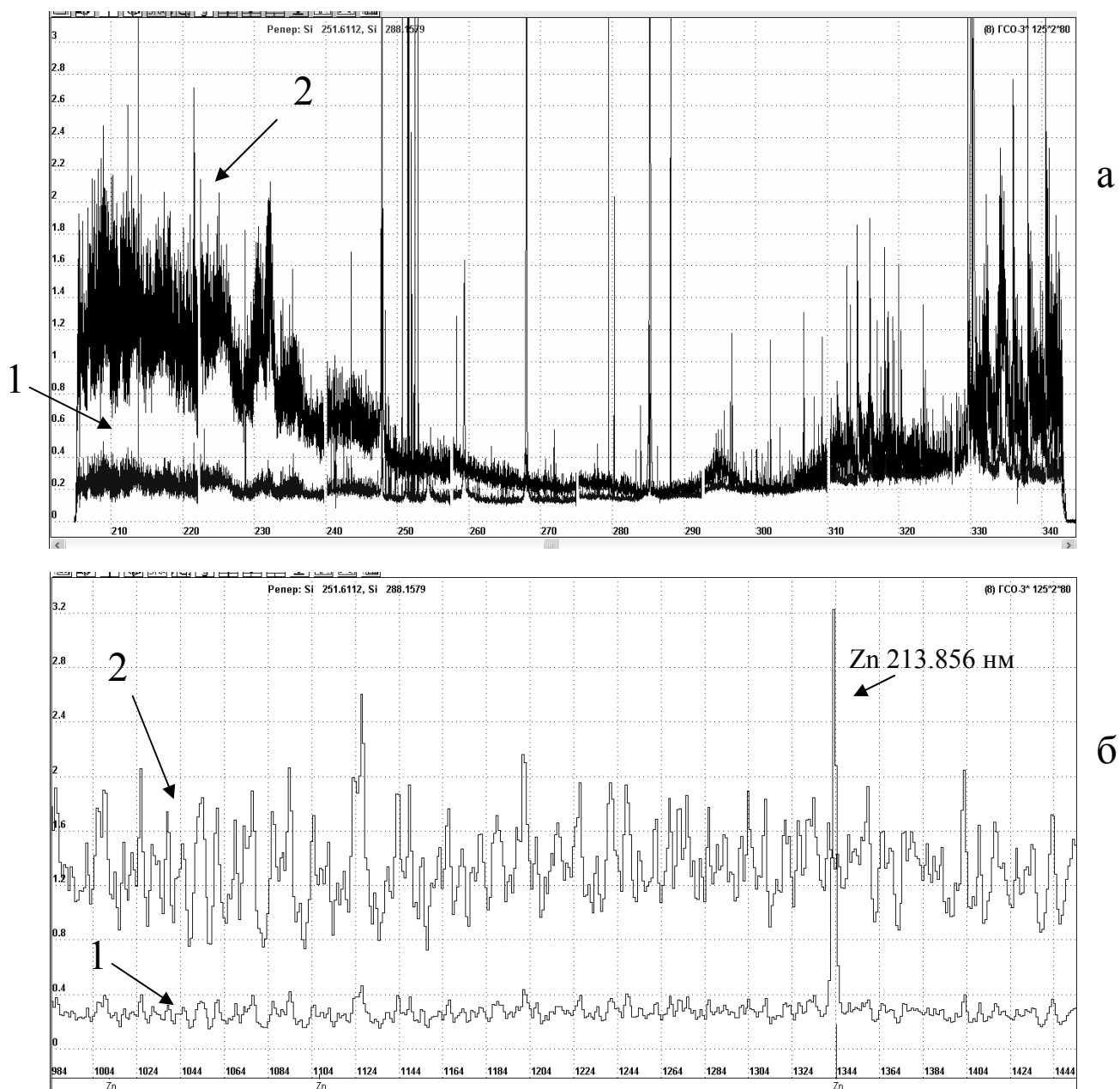


Рис. 6. Спектр графитового ОС на 2-ой (1) и 18-ой (2) секундах горения дуги: а – диапазон длин волн 205-345 нм, б – диапазон длин волн 211.5–214.5 нм

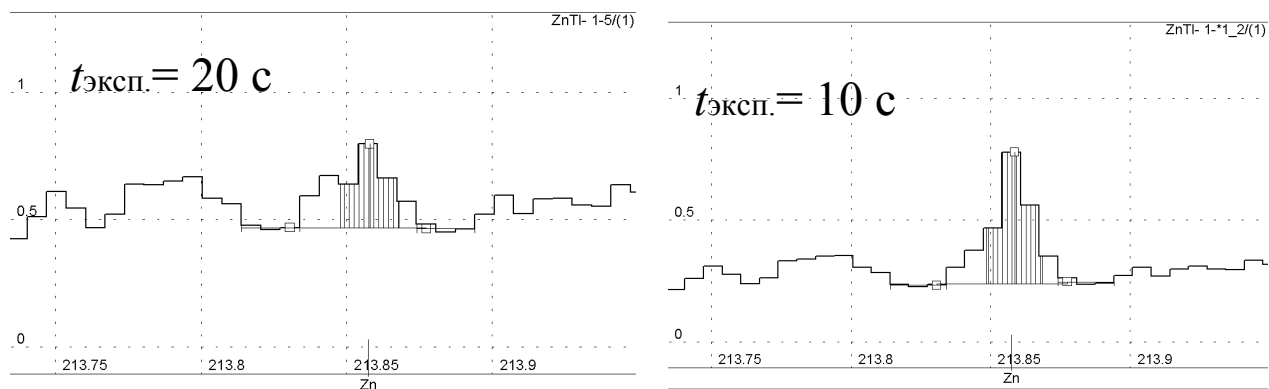


Рис. 7. Участки спектра в области линии Zn 213.856 нм, зарегистрированные за полные 20 с (1) и в первые 10 с горения дуги (2). Концентрация цинка $1 \cdot 10^{-5}$ % мас.

Таблица 1

Результаты измерения интенсивностей аналитических линий и фона за время регистрации 20 с

Концентрация в образце сравнения, % мас.	n	Tl 276,787нм			Zn 213.856 нм			
		$I_{л}$	$I_{ф}$	$S_{ф}$	$I_{л+I_{к.о.}}$	$I_{ф}$	$I_{ф+I_{к.о.}}$	$S_{ф+к.о.}$
Контрольный образец	10	н/обн.	0.45	0.043	0.24	1.61	1.86	0.20
$2,5 \cdot 10^{-6}$	10	0.027	0.45	0.035	0.41	1.47	–	–
$5 \cdot 10^{-6}$	10	0.042	0.44	0.029	0.52	1.55	–	–
$1 \cdot 10^{-5}$	10	0.089	0.44	0.020	0.73	1.49	–	–
$2 \cdot 10^{-5}$	10	0.17	0.42	0.027	1.09	1.37	–	–
$5 \cdot 10^{-5}$	2	0.60	0.50	–	2.43	1.52	–	–
$1 \cdot 10^{-4}$	2	0.83	0.46	–	4.24	1.31	–	–

Примечание: н/обн. – не обнаружено.

Таблица 2

Результаты измерения интенсивностей аналитических линий и фона за время регистрации 5 с (таллий) и 10 с (цинк)

Концентрация в образце сравнения, % мас.	n	Tl 276,787нм			Zn 213.856 нм			
		$I_{л}$	$I_{ф}$	$S_{ф}$	$I_{л+I_{к.о.}}$	$I_{ф}$	$I_{ф+I_{к.о.}}$	$S_{ф+к.о.}$
Контрольный образец	10	н/обн.	0.31	0.033	0.26	0.73	0.99	0.067
$2,5 \cdot 10^{-6}$	10	0.083	0.34	0.029	0.51	0.71	–	–
$5 \cdot 10^{-6}$	10	0.134	0.33	0.022	0.74	0.73	–	–
$1 \cdot 10^{-5}$	10	0.29	0.34	0.022	1.17	0.68	–	–
$2 \cdot 10^{-5}$	10	0.53	0.35	0.025	1.76	0.70	–	–
$5 \cdot 10^{-5}$	2	2.13	0.42	–	4.46	0.85	–	–
$1 \cdot 10^{-4}$	2	2.86	0.36	–	7.46	0.85	–	–

Примечание: н/обн. – не обнаружено.

Таблица 3

Результаты оценки пределов обнаружения, % мас.

Величина	Время регистрации, с			
	Tl 276,787нм		Zn 213.856 нм	
	5	20	5	20
$S_{ф+к.о.}$	0.027	0.032	0.067	0.20
$I_{л, \min}$	0.077	0.091	0.21	0.64
C_{\min}	$9 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$

В предположении нормального распределения интенсивностей для 95 % доверительной вероятности величину $I_{л, \min}$, соответствующую C_{\min} , находили следующим образом. Для Tl: $I_{л, \min} = 4 \cdot s_{ф} / \sqrt{2}$, где $s_{ф}$ – среднее значение $s_{ф}$, найденное из 50 спектров с использованием правила усреднения соответствующих дисперсий. Для Zn: $I_{л, \min} = 4.5 \cdot s_{ф+к.о.} / \sqrt{2}$, где $s_{ф+к.о.}$ – стандартное отклонение интенсивности линии вместе с фоном в контрольном опыте, найденное из 10 параллельных спектров. Использовали величину $s / \sqrt{2}$, имея в виду, что анализ обычно выполняется из двух параллельных спектров.

Величину C_{\min} находили по градуировочным графикам, построенным методом наименьших квадратов

(МНК) по средним значениям интенсивностей линий в ОС. Результаты приведены в табл. 3, из которой хорошо виден выигрыш в пределах обнаружения.

Иллюстрацией полученного эффекта служат также рис. 9 и 10.

Из арсенала возможностей снижения пределов обнаружения аналитов, предоставленных оборудованием ВМК Оптоэлектроника [5], мы показали здесь только возможности регистрации спектров. Новые возможности открываются при выборе оптимальных условий испарения пробы и возбуждения излучения с использованием современных универсальных генераторов «Везувий» и «Шаровая молния», которые имеют набор контролируемых дуговых режимов работы.

Выводы

1. Анализ возможностей и ограничений спектрографов позволяет целенаправленно провести замену дифракционной решётки спектрографа, что обеспечивает повышение спектрального разрешения прибора и увеличение его светосилы в заданной области спектра без ухудшения других аналитических параметров.
2. Установка цилиндрической линзы перед анализатором МАЭС обеспечивает увеличение светосилы спектрометра, что расширяет возможности прибора по регистрации спектров малой интенсивности и увеличению динамического диапазона регистрируемых сигналов.
3. Заметное снижение пределов обнаружения элементов в многоэлементном анализе может быть достигнуто вычислением интенсивностей аналитических линий в заранее заданные интервалы времени полного времени экспозиции.

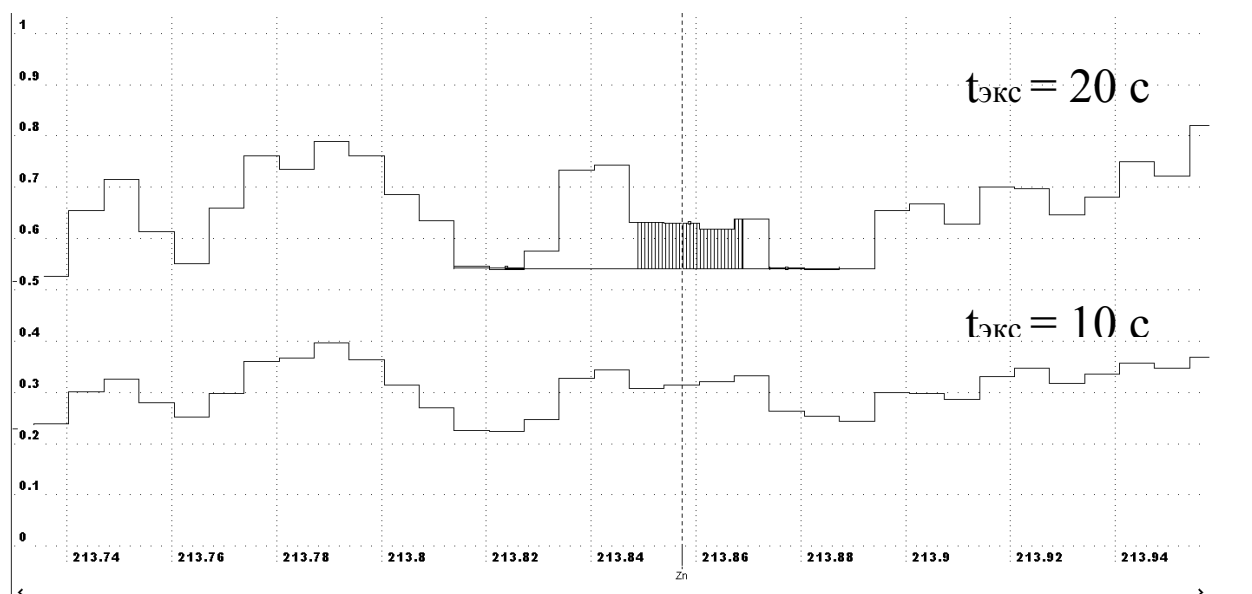


Рис. 8. Участок спектра контрольного опыта. Выделена часть молекулярной полосы, которая накладывается на аналитическую линию цинка ($I_{к.о.}$)

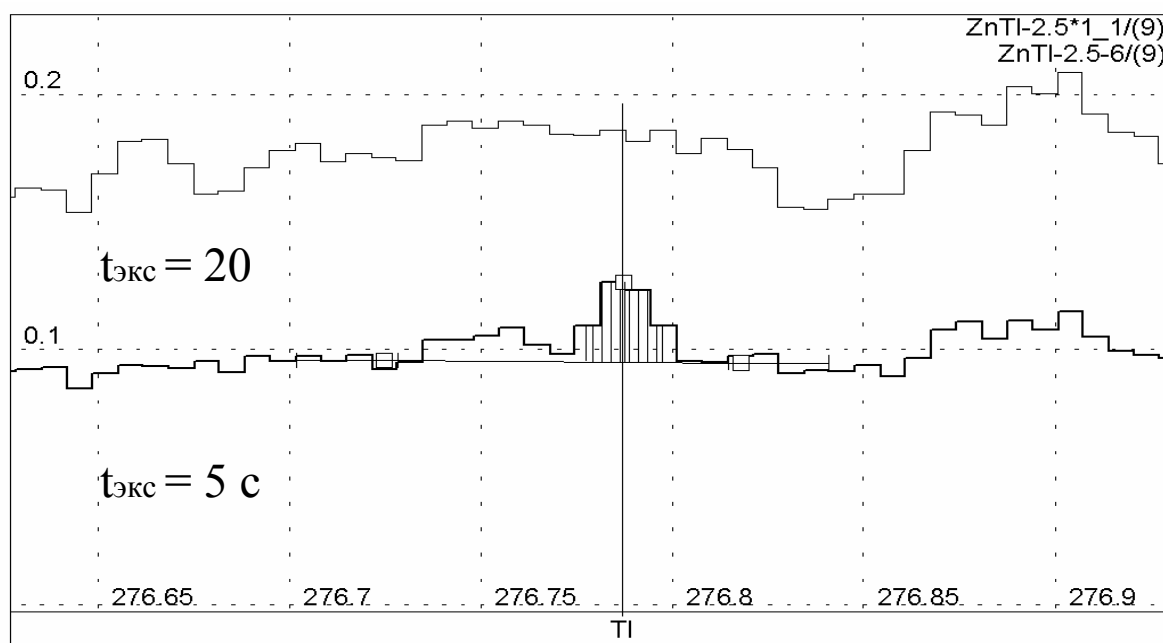


Рис. 9. Участок спектра со спектральной линией Tl 276.787 нм за первые 5 с и за 20 с горения дуги. Концентрация Tl в графитовом порошке - $2.5 \cdot 10^{-6}$ % мас

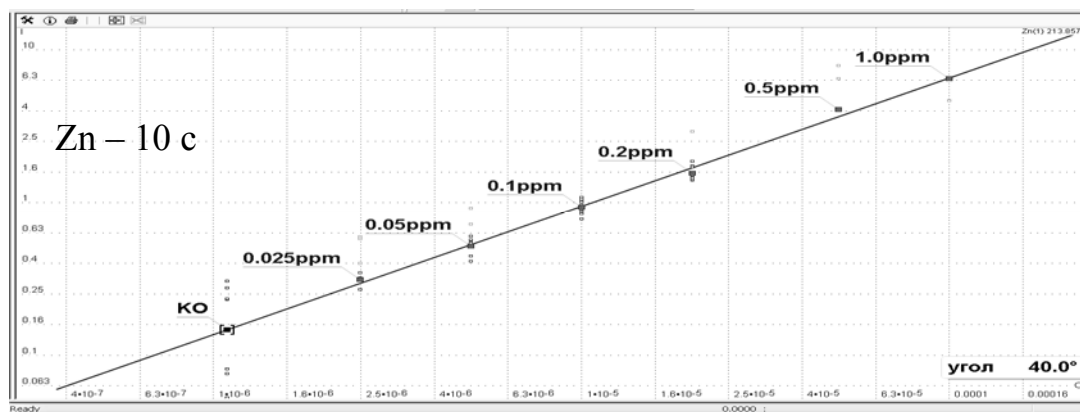


Рис. 10. Градуировочный график Zn 213.856 нм, время регистрации 10 с

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В.А. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров / В.А. Лабусов, В.И. Попов, А.Н. Путьмаков, А.В. Бехтерев, Д.О. Селюнин // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 2. С. 110-115.
2. Гаранин В.Г. АТОМ – программное обеспечение анализатора МАЭС / В.Г. Гаранин, О.А. Неклюдов, Д.В. Петроченко, А.В. Смирнов // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 2. С. 116-124.
3. Путьмаков А.Н. Требования к осветительной системе спектрометров с анализатором МАЭС // Материалы VIII международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, 2007. С. 27-29.
4. Заякина С.Б. Исследование геохимических объектов на новой универсальной установке с двумя способами регистрации эмиссионного спектра: сцинтилляционным и интегральным / С.Б. Заякина, Г.Н. Аношин, В.А. Лабусов, А.Ф. Веряскин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 100-106.
5. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х.И.Зильберштейна // С.-Пб.: Химия. 1984. 327 с.

SOME CAPABILITIES OF EFFICIENCY UPGRADING ATOMIC EMISSION SPECTRAL ANALYSIS OF POWDER SAMPLES

A.N. Putmakov, L.N. Komissarova, I.R. Shelpakova

Ways of efficiency upgrading of atomic emission spectral analysis have been considered: by exchange of diffraction grading; cylindric lens setting at the atomic emission spectrometer exit; the change of entrance slit lighting system, as well as by taking into account fractional entry of elements from graphite electrode crater into an arc plasma on multielement analysis.

Key words: diffraction grading, cylindric lens, slit lighting system, limits of detection.