

## ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО ОТБОРА ПРОБ ПРИ АНАЛИЗЕ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

**Н.С. Медведев<sup>1,2</sup>, В.Ф. Кукарин<sup>1</sup>, А.И. Сапрыкин<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН  
630090 Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева 3  
<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет  
620090 Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2  
saprykin@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 15 ноября 2010 г.

Исследовано влияние параметров электрического разряда (амплитуда прикладываемого напряжения и частота его повторения) на форму кратеров эрозии и размер частиц аэрозоля, получаемых при отборе проб от стальных образцов, повторяемость и правильность результатов спектрального анализа. Установлены оптимальные параметры электроразрядного отбора проб. С использованием градуирования по стандартным образцам предложен способ определения содержания Cr, Cu, Mn, Ni, Si, Ti в сталях и сплавах. Величина достоверности аппроксимации градуировочных графиков линейной зависимостью не ниже 0,995. Проведено сравнение пределов обнаружения элементов-примесей при анализе методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой с переводом пробы в раствор и с электроразрядным пробоотбором.

**Ключевые слова:** анализ методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), электроразрядный отбор проб, стали и сплавы.

**Медведев Николай Сергеевич** – старший лаборант аналитической лаборатории Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, студент 5 курса факультета естественных наук Новосибирского государственного университета.

Область научных интересов – ИСП-АЭС анализ металлов и сплавов.

Количество опубликованных работ – 2.

**Кукарин Василий Федорович** – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер-технолог аналитической лаборатории Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Область научных интересов – аналитическая и физическая химия.

Количество опубликованных работ – 45.

**Сапрыкин Анатолий Ильич** – доктор технических наук, доцент по специальности, заместитель директора Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Область научных интересов – аналитическая химия высокочистых веществ и функциональных материалов.

Количество опубликованных работ – 230.

Одним из наиболее распространенных методов многоэлементного анализа объектов различной природы в настоящее время является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Традиционным способом подготовки твердых проб в ИСП-АЭС является их растворение, однако, эта процедура имеет ряд недостатков. К их числу можно отнести высокую степень разбавления пробы (в  $10^2$ - $10^3$  раз), необходимость использования реактивов высокой чистоты, что приводит

к увеличению времени, трудоемкости и стоимости анализа [1]. Альтернативным способом для твердых проводящих образцов является электроразрядный отбор проб. Сущность данного способа состоит в следующем: в атмосфере аргона между электродом и проводящей поверхностью пробы генерируется маломощный высоковольтный импульс, вызывающий пробой межэлектродного промежутка. В образующийся проводящий канал подается низковольтный импульс тока с регулируемой величиной по-

стоянного напряжения. Частота повторения импульсов также может варьироваться. Твердый аэрозоль образуется в результате взрывного испарения, обусловленного локальным разогревом поверхности в зоне воздействия разряда [2]. Многоимпульсный электрический разряд обеспечивает представительность отбора пробы образца. Аэрозоль образца транспортируется потоком аргона в индуктивно-связанную плазму (ИСП), где происходит атомизация пробы и возбуждение спектров эмиссии.

Разделение процессов испарения материала изучаемого образца и возбуждения спектра позволяет снизить матричные эффекты по сравнению с искровой атомно-эмиссионной спектрометрией (ИАЭС) [3, 4]. Наиболее часто в предыдущие годы для электроразрядного отбора пробы при введении ее твердого аэрозоля в ИСП использовали искровой разряд. Как показано в [5], пределы обнаружения (ПО) метода ИСП-АЭС с искровым отбором пробы ниже, чем в ИАЭС. Продолжительность предварительного обыскривания при искровом отборе пробы меньше, чем требуемое время воздействия излучения перед измерением аналитического сигнала (АС) при лазерном отборе пробы [6]. В [7] показано, что, при использовании ИСП в качестве источника возбуждения спектра, ПО до 20 раз ниже по сравнению с микроволновой плазмой при искровом отборе пробы. В работе [8] установлено, что относительные стандартные отклонения аналитического сигнала при искровом отборе пробы находятся на уровне стандартных отклонений при вводе растворов образцов в ИСП. Таким образом, метод ИСП-АЭС в сочетании с искровым отбором пробы имеет ряд преимуществ: возможность прямого анализа металлов и сплавов, снижение времени, трудоемкости и стоимости анализа. Исключены этапы растворения, влекущие повышение пределов обнаружения по причине разбавления пробы. Согласно литературным данным, площадь воздействия и скорость отбора пробы с помощью электрического разряда выше, чем у лазерного излучения, что положительно влияет на представительность пробоотбора [4].

С развитием метода ИСП-АЭС совершенствуется его инструментальная база. Например, в первых работах с положительными практическими результатами по применению искрового отбора проб [3, 9], использовали устройства с частотой разряда 25-50 Гц, тогда как современное электроразрядное оборудование позволяет достигать частоты 1000 Гц [10]. Расширяются и возможности варьирования других параметров. В связи с этим существует необходимость изучения влияния изме-

нения параметров электроразрядного отбора пробы на характеристики аэрозоля образца и величину аналитического сигнала. Важной информацией для позиционирования метода является сравнение ПО элементов-примесей при различных способах введения пробы в ИСП: пневматическое распыление раствора образца потоком аргона и ввод аэрозоля, генерируемого электрическим разрядом.

Целью исследования являлось выявление общих закономерностей влияния варьируемых параметров электрического разряда (частоты повторения импульсов и амплитуды постоянного напряжения) на размер и количество частиц аэрозоля, оптимизация условий пробоотбора, сравнение пределов обнаружения при различных способах ввода пробы (электроразрядный отбор проб и ввод в ИСП растворенных проб).

## Экспериментальная часть

*Аппаратура.* При работе использовали ИСП-АЭС спектрометр серии iCAP-6500 Duo производства "Thermo Scientific", снабженный перистальтическим насосом для ввода в ИСП растворов через распылительную камеру и устройством электроразрядного отбора проб Solid Sampling and Excitation Accessory (SSEA) для анализа твердых образцов. Основные операционные параметры приведены в табл. 1.

*Реактивы и материалы.* Применяемые реактивы: соляная кислота ос.ч 20-4, азотная кислота ос.ч. 27-5. При приготовлении растворов стандартных образцов использовали деионизованную воду сопротивлением более 18 МОм.

В работе использовали комплект стандартных образцов (СО) для спектрального анализа стали 12X18H9ТЛ серии 9-Г. Содержание определяемых элементов в СО приведено в табл. 2.

## Подготовка образцов

СО разрезали на пластинки с размером сторон 20x20 мм<sup>2</sup> и толщиной 2 мм, после чего шлифовали. Первичную очистку поверхности анализируемых образцов проводили порошком гидрокарбоната натрия в смеси с поверхностно-активными веществами. Образец протирали влажным порошком до удаления видимых загрязнений. Остатки порошка удаляли с поверхности ополаскиванием дистиллированной водой, а затем – тридистиллятом. Непосредственно перед проведением измерений поверхность образца протирали этиловым спиртом-ректификатом.

Таблица 1

Операционные параметры измерений

Параметры ИСП	Мощность высокочастотного генератора	1150 Вт
	Давление аргона в линии продувки	0.65 МПа
	Вспомогательный поток аргона	0.5 л/мин
	Распылительный поток аргона	0.7 л/мин
	Охлаждающий поток аргона	12 л/мин
	Наблюдение плазмы	Радиальное/аксиальное
Параметры электроразрядного отбора проб	Расстояние между электродом и образцом	2 мм
	Продолжительность высоковольтного импульса	около 1 мкс
	Напряжение высоковольтного импульса	20 кВ
	Сила тока высоковольтного импульса	5 А
	Продолжительность импульсного разряда постоянного напряжения	30 мкс
	Амплитуда постоянного напряжения разряда	70-110 В
	Сила тока разряда постоянного тока	30 А
	Частота повторения разряда	50-1000 Гц
	Давление газа в линии транспортировки аэрозоля	100 кПа
	Время предварительного «обыскривания»	30 с
	Регистрация сигнала	10 с
Параметры ввода растворов	Скорость перистальтического насоса при промывке	100 оборотов/мин
	Время промывки	10 с
	Время успокоения перистальтического насоса	5 с
	Скорость перистальтического насоса при анализе	50 оборотов/мин
	Регистрация сигнала	10 с

Таблица 2

Содержание элементов в СО, % мас.

№ СО	Cr	Cu	Mn	Ni.	Si	Ti
91-Г	22.67	0.08	0.55	6.72	0.95	0.68
92-Г	19.23	0.13	0.92	8.57	0.59	0.18
93-Г	16.63	0.26	1.39	11.07	0.35	0.10
94-Г	14.79	0.41	2.11	14.56	0.22	0.09

## Принцип работы устройства электроразрядного пробоотбора (SSEA)<sup>1</sup>

После запуска экспозиции сигнал с персонального компьютера (ПК) по оптоволоконной линии поступает в искровой генератор поджига, который вырабатывает высоковольтный слаботочный импульс напряжением ~20 кВ и длительностью ~1 мкс. Этот импульс поступает на вольфрамовый электрод, обеспечивая первичную проводимость искрового промежутка между данным электродом и изучаемым образцом. Далее, с помощью ключа, управляемого ПК, в этот промежуток через цепочку последовательно соединенных резистора, диодного блока и дросселя подается мощный низковольтный импульс постоянного напряжения регулируемый в интервале 70-110 В и длительностью около 30 мкс. Диод и дроссель предотвращают прохождение высоковольтного импульса на электронные компоненты ключа. Таким образом, высоковольтный слаботочный импульс ионизирует газ в зазоре между образцом и электродом, а затем импульс меньшего напряжения, но большей силы тока, осуществляет пробоотбор. Фактически в данном устройстве электроэрозионный отбор пробы осуществляется импульсным дуговым разрядом.

<sup>1</sup> Примечание редакции: в работах [4, 10] и сопроводительной документации устройство SSEA называется устройством искрового отбора проб, что не соответствует применяемому виду электрического разряда.

## Проведение измерений

Образец помещали на электроразрядную камеру с резиновым уплотнителем для обеспечения герметичности. Камера представляет собой чашу из диэлектрика с вольфрамовым электродом, расположенным перпендикулярно поверхности образца (рис. 1). Образец фиксировали массивным медным прижимным устройством для уменьшения разогрева. Камеру перед отбором пробы предварительно продували аргоном в течение 10 с. После этого включали генератор и осуществляли электроразрядный отбор пробы. Поток аргона транспортировал аэрозоль в источник возбуждения спектра - ИСП по тefлоновой трубке длиной 1.6 метра и внутренним диаметром 4 мм. Параметры работы ИСП и электроразрядного отбора проб указаны в табл. 1.

Предварительное «обыскривание» позволило снимать поверхностный слой пробы непосредственно перед проведением измерений, что исключило необходимость дополнительной очистки поверхности в процессе подготовки пробы. Оптимальную продолжительность предварительного «обыскривания» (30 с) выбрали экспериментально, при меньшем значении продолжительности аналитический сигнал был нестабилен, большие значения приводят к увеличению времени анализа и могут вызывать перегрев поверхности пробы. Во время экспозиции проводили измерение интенсивностей выбранных аналитических спектральных линий (длины волн приведены в табл. 3). Выбор данных линий обусловлен отсутствием спектральных помех и лучшим соотношением сигнал/шум, который мы определяли как отношение интенсивности спектральной линии к среднему значению фонового сигнала (далее  $I_{\text{линии}}/I_{\text{фона}}$ ).

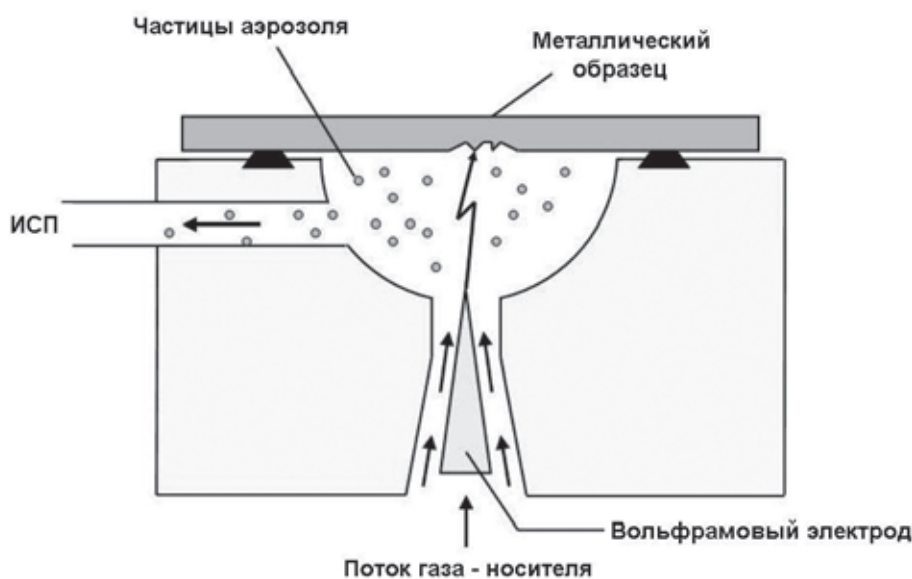


Рис. 1. Схема электроразрядной камеры

Таблица 3

Линии внутреннего стандарта и аналитические линии определяемых элементов, нм

Аналитические линии	Линия внутреннего стандарта
Ni I 232.579 Si I 185.067 Si I 198.898	Fe I 196.014
Cr II 283.563 Mn II 257.610 Mn II 346.033 Ni II 221.647 Ti II 323.452	Fe II 238.020
Cu I 327.396 Cr I 297.191 Ti I 334.188	Fe I 250.790

По окончании измерений прижимное устройство отключали для перемещения или замены образца и повторяли цикл измерений.

## Результаты и обсуждение

*Влияние частоты и амплитуды напряжения искрового разряда на размер частиц аэрозоля и вид кратеров эрозии поверхности образца.* Стальную пластину (вырезанную из СО) подвергали четырехкратному воздействию электрического разряда длительностью по 25 с при различных значениях амплитуды напряжения и частоты повторения импульсов. Фотографии кратеров эрозии представлены на рис. 2. Значения глубины и диаметра кратеров представлены в табл. 4.

Полученные результаты позволили выявить следующие особенности.

При малой частоте повторения импульсов (100 Гц) и минимально возможной амплитуде постоянного напряжения (70 В) эрозия образца практически отсутствует.

Глубина и диаметр кратера эрозии возрастают при увеличении амплитуды напряжения с сохранением частоты разряда на уровне 100 Гц. Края пятна приобретают более неровную форму. Максимально возможное значение амплитуды напряжения разряда 110 В при частоте повторения 100 Гц приводит к появлению неоднородностей эрозии пробы (рис. 2, а).

Увеличение частоты разряда до 500 Гц приводит к значительному углублению участка отбора пробы, вокруг кратера эрозии наблюдается темное кольцо, что свидетельствует о локальном разогреве поверхности (рис. 2, б). На поверхности образца обнаружены отдельные частицы в виде застывших капель металла, что свидетельствует о плавлении металла под воздействием электрического разряда.

При дальнейшем повышении частоты разряда и амплитуды постоянного напряжения, происходит рост глубины и диаметра кратеров эрозии (табл. 4), увеличение числа неоднородностей на дне кратера (рис. 2, в). Возрастает

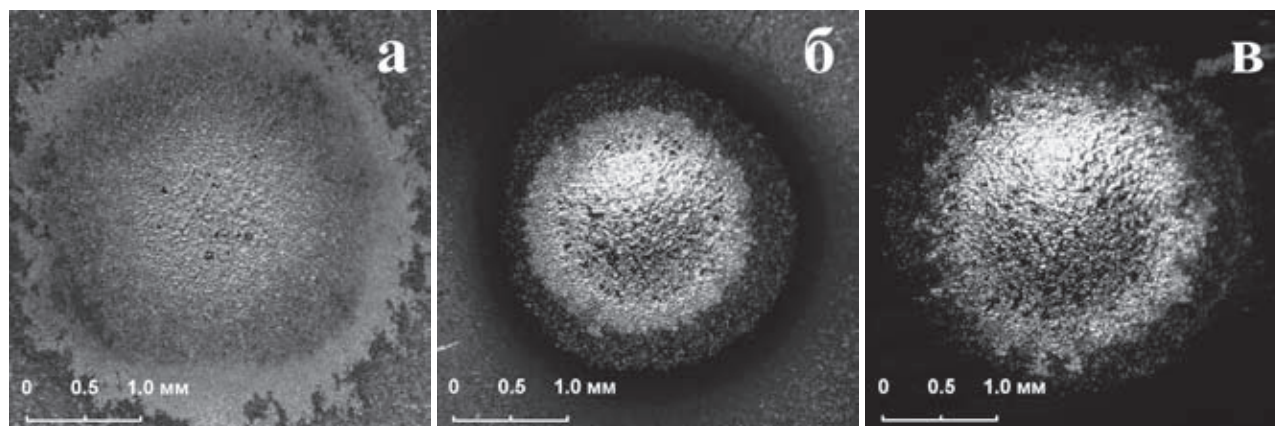


Рис. 2. Вид кратеров эрозии при амплитуде постоянного напряжения 110 В и частоте повторения, Гц: а – 100; б – 500; в – 1000

Таблица 4

Параметры кратеров эрозии поверхности при различных параметрах электрического разряда

Частота повторения разряда, Гц	Амплитуда постоянного напряжения, В.	Глубина кратера эрозии, мм.	Диаметр кратера эрозии, мм.
100	110	0.010	1.4
500	70	0.115	1.1
500	90	0.120	1.5
500	110	0.125	1.5
1000	70	0.125	1.2
1000	90	0.150	1.7
1000	110	0.190	1.8

также и диаметр пятна перегрева. Появление каверн можно объяснить разогревом поверхности, который приводит к селективному испарению пробы [2].

Для изучения влияния параметров электрического разряда на размер частиц аэрозоля, частицы собрали на фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. Фильтр присоединяли к трубке подачи аэрозоля в ИСП-АЭС спектрометр. Изображения собранных на фильтр частиц были получены при помощи электронного микроскопа (рис. 3).

При амплитуде постоянного напряжения разряда 80 В и частоте 100 Гц, частицы аэрозоля имеют правильную сферическую форму (рис. 3, а). Размер частиц составляет от 1 мкм и менее. Число частиц с ростом частоты повторения импульсов существенно возрастает. При повышении частоты разряда до 500 Гц наблюдается спекание частиц аэрозоля в ассоциаты (рис. 3, б).

*Изучение влияния частоты электрического разряда на значения интенсивностей спектральных линий.* При измерениях частоту разряда варьировали в пределах от 50 до 1000 Гц. Значение амплитуды постоянного напряжения было постоянным (85 В). Относительное стандартное отклонение аналитического сигнала при электроразрядном отборе пробы не пре-

вышало величины 12 %. На рис. 4 приведены примеры типичных зависимостей отношения измеренных интенсивностей спектральных линий к фоновому сигналу.

Выбор оптимальных условий отбора проб определяется областью линейной зависимости интенсивности спектральных линий от частоты разряда, что обеспечивает равную погрешность измерений концентраций аналитов от вариации интенсивности сигнала в выбранном диапазоне частот. Наблюдаемый характер зависимостей  $I_{\text{линии}}/I_{\text{фона}}$  для атомных и ионных спектральных линий близок к линейному в диапазоне 200-800 Гц.

На рис. 5 и 6 представлены характерные зависимости интенсивности спектральных линий и фонового сигнала от частоты импульсов электрического разряда. Видно, что при увеличении частоты разряда интенсивности линий возрастают симбатно, тогда как интенсивность фона различных участков спектра изменяется непропорционально. Следовательно, наклон зависимости  $I_{\text{линии}}/I_{\text{фона}}$  от частоты будет определяться не только интенсивностью линий, но и величиной изменения фонового сигнала.

При увеличении частоты разряда с 50 до 1000 Гц наименьший рост отношений  $I_{\text{линии}}/I_{\text{фона}}$  отмечен для линий Ni и Si (в 1.5-2 раза). Наи-

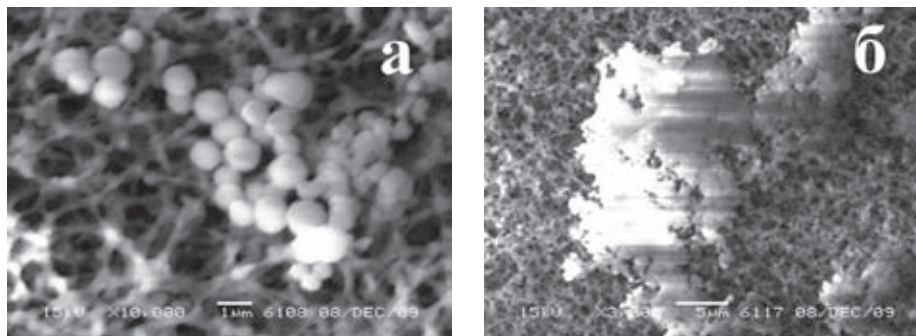


Рис. 3. Фотографии частиц металлического аэрозоля, полученных при амплитуде постоянного напряжения 80 В и частоте повторения разряда, Гц: а - 100; б – 500

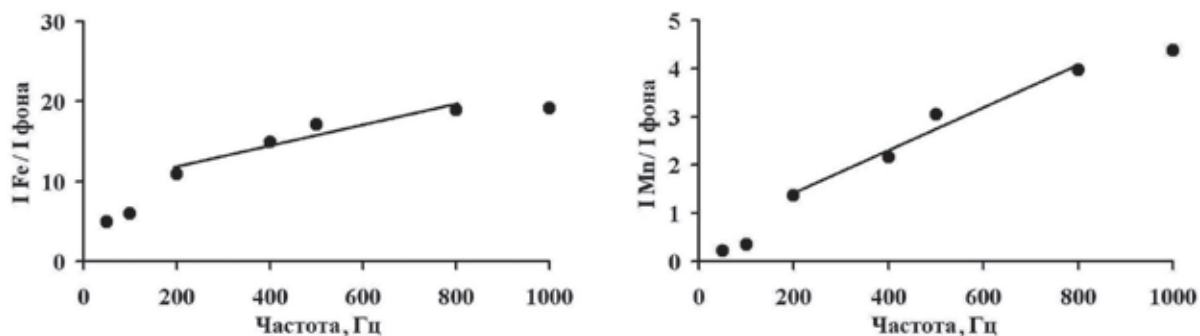


Рис. 4. Влияние частоты импульсов электрического разряда на отношения  $I_{\text{линии}}/I_{\text{фона}}$  спектральных линий Fe I 196.014 и Mn II 346.033 нм

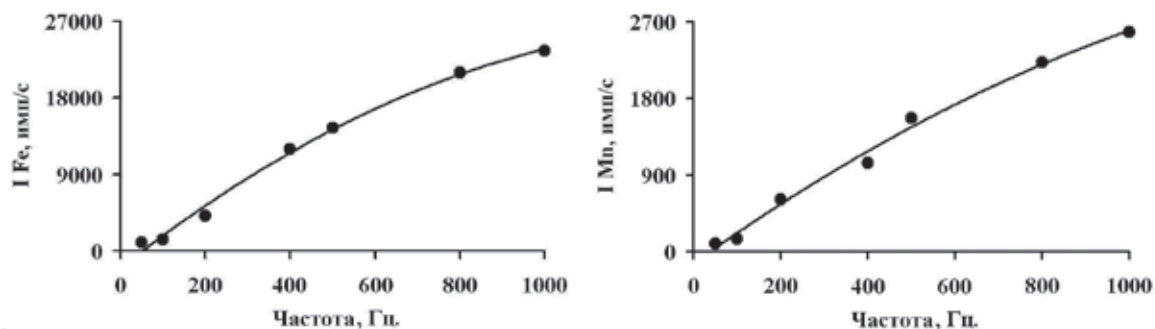


Рис. 5. Влияние частоты импульсов электрического разряда на интенсивность спектральных линий Fe I 196.014 и Mn II 346.033 нм

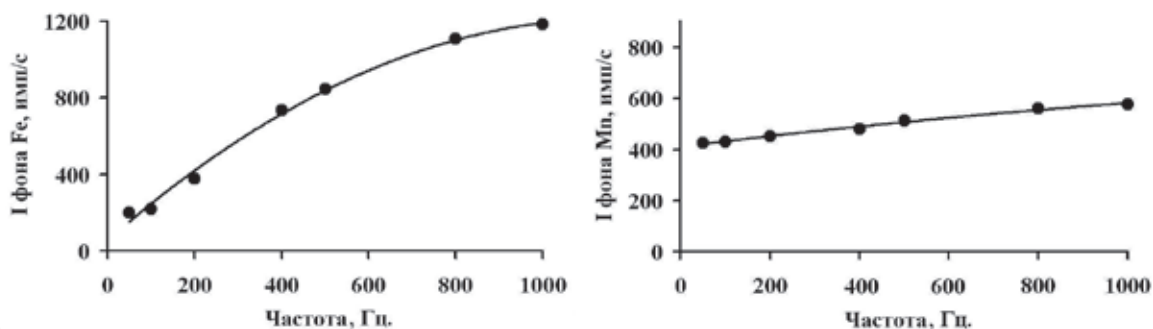


Рис. 6. Влияние частоты импульсов электрического разряда на фоновый сигнал спектральных линий Fe I 196.014 и Mn II 346.033 нм

большой рост значений отношений наблюдается для линий Cr и Mn (7-9 раз). Уровень фонового сигнала в диапазоне длин волн 177.4-232.5 нм. с ростом частоты разряда возрастал в 1.5-12 раз. Для линий Mn II 346.033 и Ti I 334.188 нм значение интенсивности фона оставалось практически неизменным. Оптимальным значением частоты разряда было выбрано 500 Гц. При более низких частотах происходит существенное снижение АС (особенно для Mn II 346.033 и Ni I 232.579 нм), в результате чего флуктуации фонового сигнала становятся значимыми. При

частотах разряда свыше 500 Гц происходит перегрев поверхности образца и неравномерное распыление различных элементов, что подтверждается изучением кратеров эрозии. Дальнейшее повышение частоты электрического разряда не приводит к увеличению АС и требует использования более эффективной системы охлаждения твердой пробы.

*Исследование влияния амплитуды постоянного напряжения на значения интенсивностей спектральных линий определяемых элементов. При проведении измерений ампли-*

туду напряжения в разрядной цепи варьировали в пределах от 70 до 110 В. Частота повторения разряда имела постоянное значение 500 Гц. Примеры зависимостей приведены на рис. 7.

Из рис. 7 и 8 видно, что полученные зависимости имеют вид, близкий к линейному. При увеличении амплитуды напряжения разряда с 70 до 110 В значения отношений интенсивностей спектральных линий к фоновому сигналу возрастали в 1.1-1.7 раз. Оптимальным значением амплитуды напряжения разряда был выбран диапазон 80-100 В. При более низких амплитудах напряжения снижается соотношение  $I_{\text{линии}}/I_{\text{фона}}$ . Использование максимальной амплитуды напряжения приводит к перегреву поверхности образца.

Использование внутреннего стандарта для коррекции изменений условий возбуждения и компенсации матричных помех, является распространенной практикой в ИСП-АЭС. Обычно элемент и линии внутреннего стандарта выбирают, исходя из условия близости к потенциалу ионизации аналита и потенциалу возбуждения его спектральной линии. Как правило, для ионных линий аналитов используют ионные линии внутреннего стандарта, а для атомных – атомные. В табл. 3 указаны выбранные линии внутреннего стандарта (Fe) для определения содержания в сталях Cr, Cu, Mn, Ni, Si и Ti.

При выбранных оптимальных условиях электрического разряда были получены градуировочные графики для определения содержания

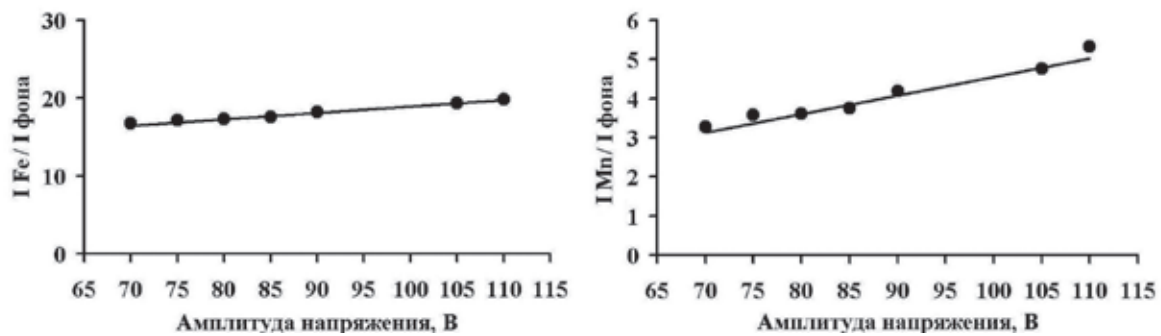


Рис. 7. Влияние амплитуды постоянного напряжения разряда на отношения  $I_{\text{линии}}/I_{\text{фона}}$  спектральных линий Fe I 196.014 и Mn II 346.033 нм

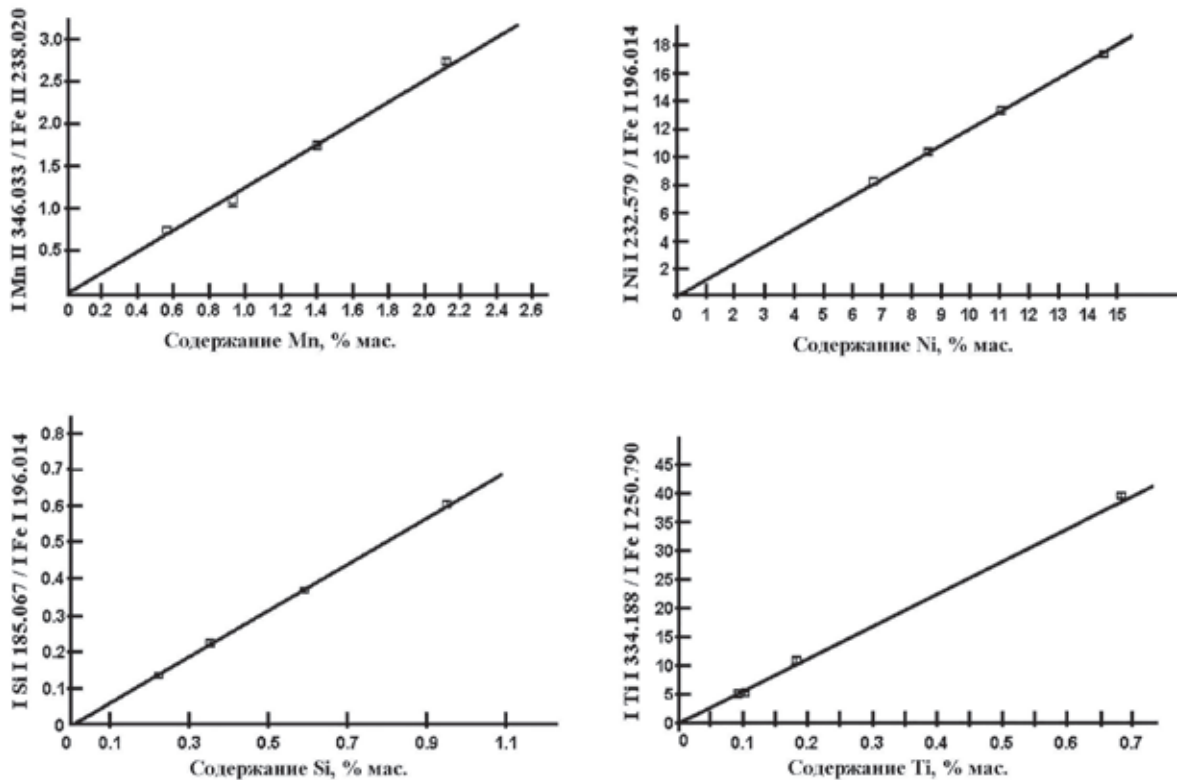


Рис. 8. Градуировочные графики для определения содержания в сталях: Mn, Ni, Si и Ti



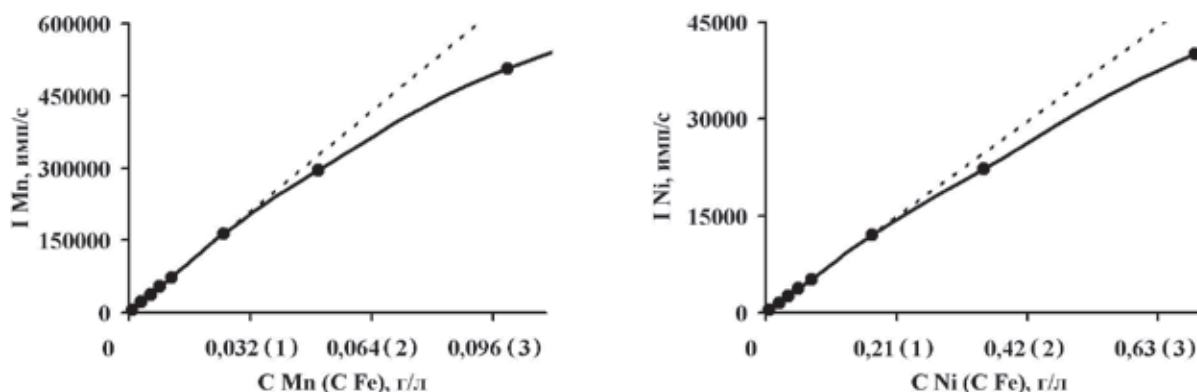


Рис. 9. Влияние концентрации элемента-основы (Fe) на интенсивность спектральных линий марганца и никеля (Mn II 257.610 и Ni I 232.579 нм). В скобках указана концентрация железа в растворе. Для установления наличия матричных помех использовали раствор СО 94-Г с различной степенью разбавления

ния в сталях Cr, Cu, Mn, Ni, Si, и Ti. Примеры графиков приведены на рис. 8. Графики линейны в исследуемом диапазоне концентраций, величина достоверности аппроксимации градуировочных графиков линейной зависимостью  $R^2$  не ниже 0,995.

*Сравнение пределов обнаружения примесей при анализе сплавов методом ИСП-АЭС с растворением проб и с электроразрядным отбором пробы.* Для оценки ПО приготовили раствор технически чистого железа (ГОСТ 11036-75): навеску массой 50 мг, растворили в смеси концентрированных ос.ч. кислот (3 мл азотной и 1.5 мл соляной). Исходный раствор разбавили дистиллированной водой до концентрации железа 0.5 г/л. Предварительно было установлено, что при больших концентрациях железа проявляются матричные эффекты, приводящие к отклонениям градуировочных графиков от линейного вида (рис. 9). При анализе раствор подавали перистальтическим насосом в концентрический стеклянный распылитель (Sea Spray Nebulizer). Полученный аэрозоль раствора поступал в циклонную распылительную камеру и

далее в ИСП. Параметры ввода растворов приведены в табл. 1. При электроразрядном отборе пробы были выбраны следующие параметры: частота разряда 500 Гц, амплитуда напряжения 80 В. Зоны наблюдения плазмы при различных способах ввода проб не меняли. Определение ПО проводили по критерию  $3\sigma$  из 10 параллельных измерений для каждого способа ввода проб. Результаты приведены в табл. 5.

Выполненные исследования показали следующее.

1. При растворении проб ПО для всех определяемых элементов ниже при аксиальном наблюдении, тогда как при электроразрядном пробоотборе ПО Cr, Mn, Ni и Si в 2-5 раз ниже при радиальном наблюдении плазмы. Близость пределов обнаружения при обоих способах наблюдения плазмы объясняется пропорциональным возрастанием как аналитического сигнала, так и фона при аксиальном наблюдении.
2. Для большинства определяемых элементов лучшие пределы обнаружения при электроразрядном отборе пробы близки к значениям лучших ПО при растворении проб. Исключение состав-

**Таблица 5**

Пределы обнаружения. при различных способах ввода пробы в ИСП, % мас.

Определяемые элементы и их спектральные линии, нм	Электроразрядный пробоотбор		Растворение пробы	
	Аксиальное наблюдение	Радиальное наблюдение	Аксиальное наблюдение	Радиальное наблюдение
Cr II 283.563	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$
Cu I 327.396	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$8.5 \cdot 10^{-4}$	$8.6 \cdot 10^{-4}$
Mn II 257.610	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$
Ni II 221.647	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$
Ti II 323.452	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$
Si I 185.067	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	-*	-

Примечание: \* - ПО кремния в растворах не определяли, поскольку для растворения проб не использовали фтористоводородную кислоту, которая может повредить инжектор.

ляют Cu и Ti, для которых при электроразрядном отборе пробы ПО ниже приблизительно в 3 раза; и только для Ni наблюдается обратная ситуация.

## Выводы

Исследовано влияние параметров электроразрядного отбора пробы (частоты повторения разряда и амплитуды постоянного напряжения) на вид частиц аэрозоля, глубину и диаметр кратеров эрозии поверхности пробы и величину аналитического сигнала элементов–примесей в стали при ИСП–АЭС возбуждении излучения. Выбраны оптимальные параметры электроразрядного отбора пробы при ИСП–АЭС анализе образцов стали и сплавов. Проведена оценка пределов обнаружения Cr, Cu, Mn, Ni, Si и Ti при электроразрядном отборе пробы и при введении в ИСП растворов анализируемых образцов. Показано, что пределы обнаружения указанных примесей при электроразрядном отборе пробы и при анализе растворов, с содержанием основы (Fe) на уровне 0,5 % мас., отличаются не более чем в 2-3 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума Российской академии наук по Программе 8.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии // Аналитика и контроль. 2007. Т. 11. С. 131-181.
2. Mermet J.M. Is it still possible, necessary and beneficial to perform research in ICP-atomic emission spectrometry? // J. Anal. Atom. Spectrom. 2005. V. 20. P.11-16.
3. Aziz A., Broekaert J.A.C., Laqua K., Leis F. A study of direct analysis of solid samples using spark abla-

tion combined with excitation in an inductively coupled plasma // Spectrochim. Acta. Part B. 1984. V. 39, № 9-11. P. 1091-1103.

4. Гаврилюков Н.Н., Самопляс В.Н., Мандрыгин В.В. Возможности применения ИСП спектротометра с искровой абляцией на предприятиях черной металлургии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 6. С. 22-27.
5. Lemarchand A., Labarraque G., Masson P., Jose A.C. Analysis of ferrous alloys by spark ablation coupled to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // J. Anal. Atom. Spectrom. 1987. V. 2. P. 481-485.
6. Gagean M., Mermet J. M. Comparison of ultraviolet laser ablation and spark ablation of metals and alloys for analysis by axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // J. Anal. Atom. Spectrom. 1997. V. 12. P. 189-193.
7. Engel U., Kehden A., Voges E., Broekaert J.A.C. Direct solid atomic emission spectrometric analysis of metal samples by an argon microwave plasma torch coupled to spark ablation // Spectrochim. Acta. Part B. 1999. V. 54. P. 1279-1289.
8. Marks J.Y., Fornwalt D.F., Yungk R.E. Application of a solid sampling device to the analysis of high temperature alloys by ICP-AES // Spectrochim. Acta. Part B. 1983. V. 38. P. 107-113.
9. Human H.G.C., Scott R.H., Oakes A.R., West C.D. The use of spark as a sampling – nebulising device for solid samples in atomic-absorption, atomic-fluorescence and inductively coupled plasma emission spectrometry // Analyst. 1976. V. 101. P. 265-271.
10. Гаврилюков Н.Н., Самопляс В.Н., Мандрыгин В.В., Сапрыкин А.И. Использование градуировки по растворам для ИСП–АЭС анализа металлических образцов с искровой абляцией // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72, № 3. С. 3-11.

## OPTIMIZATION OF ELECTRICAL DISCHARGE SAMPLING CONDITIONS TO ANALYZE SOLID SAMPLES BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY USING STEEL SAMPLES

*N.S. Medvedev<sup>1,2</sup>, V.F. Kukarin<sup>1</sup>, A.I. Saprykin<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS  
630090, Russia, Novosibirsk, Pr. Akademika Lavrent'eva 3  
Novosibirsk State University  
620090, Russia, Novosibirsk, Pirogova St.2.*

The influence of the electrical discharge parameters (voltage and frequency of discharge) on the size of erosion craters and aerosol particles of steel samples, repeatability and accuracy of results of analysis was investigated. The optimum parameters of electrical discharge were selected. It is shown, that calibration curves for direct determination of Cr, Cu, Mn, Ni, Si, Ti have a correlation coefficient no less than 0.995. The comparison of the limits of detection for these elements using ICP-AES with electrical discharge sampling and ICP-AES analysis of dissolved samples was performed.

**Key words:** atomic emission spectrometry, electrical discharge sampling, steel samples.