

О ПРИМЕНЕНИИ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ КАССЕТЫ ФЭК-9/БМЗ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ НА СПЕКТРОГРАФЕ ДФС-13

Д.В. Киселева, Н.П. Горбунова, Ю.П. Любимцева, О.А. Березикова

Наблюдаемый в настоящее время прогресс в микроэлектронике, компьютерной технике и программировании привел к тому, что в области атомно-эмиссионного спектрального анализа появились новые системы регистрации оптических изображений (спектров) – много-

элементные твердотельные полупроводниковые детекторы (ТПД) [Бехтерев и др., 2003].

Это стало возможным благодаря последним достижениям полупроводниковых технологий, позволяющих создавать относительно недорогие одно- и двумерные массивы детек-

³ Либо эту классификацию не следует считать петрогенетической и полагать, что строится она как операционный определитель пород. Такая своего рода агенетичность классификации сама по себе, по мнению автора, не является её недостатком.

торов (линейки и матрицы соответственно), содержащих до 10^7 высокочувствительных ячеек. Для применяемых в спектроскопии линейных приборов с зарядовой связью (ПЗС) типичные размеры ячейки составляют по высоте 200-2500 мкм, а в направлении дисперсии спектрального прибора – 7-12 мкм.

В настоящее время в спектральной группе Института вводится в эксплуатацию устройство для фотоэлектрической регистрации атомно-эмиссионных спектров – фотоэлектронная кассета ФЭК-9/БМЗ, изготовленной Институтом спектроскопии РАН (г. Троицк Московской области) в содружестве с фирмой ООО «МОПС».

Фотоэлектронная кассета выполнена в виде компактной приставки к спектрографам взамен обычной фотокассеты. В качестве фотоприемника в ФЭК используются девять линейных приборов с зарядовой связью (ПЗС). В совокупности с компьютером и соответствующим программным обеспечением ФЭК представляет собой эффективную систему регистрации, превращающую устаревший спектральный прибор в аналитический комплекс с широкими возможностями [Григорьев, Силькис, 2002]. Возможности ФЭК и аналитической программы таковы, что в ряде случаев позволяют уточнить имеющиеся методики и получить новые важные спектроскопические данные.

В состав модернизированного эмиссионного спектрометра входят: спектрограф ДФС-13, на который установлена фотоэлектронная кассета, генератор дуги постоянного тока ДГ-2 и персональный компьютер. ПЗС-линейки установлены таким образом, чтобы регистрировать без мертвых зон необходимые аналитические линии на участке спектра в 50 нм. Нами для решения конкретных аналитических задач выбран участок от 290 до 340 нм. За основу выполнения анализа взята методика определения тугоплавких элементов в горных породах атомно-эмиссионным методом при испарении пробы из кратера угольного электрода, а также методика химико-спектрального определения платиноидов [Методика..., 1976].

Программное обеспечение позволяет проводить качественный и количественный анализ (с использованием эталонов и по относительным концентрациям) и имеет встроенную библиотеку спектральных линий элементов, базирующуюся на существующих атласах.

Ход выполнения анализа отражается в трех окнах на экране. В «спектральном окне»

после окончания экспозиции появляется изображение полученного спектра в координатах интенсивность – длина волны. Программа предусматривает автоматическое вычитание фона и запись спектра в файл и сохранение его в памяти компьютера. В «окне набора» приводятся градуировочные графики (до пяти одновременно) и нанесенные на них результаты измерений проб. Существует возможность выбора координат – от логарифмических до построения полиномов различных степеней, а также возможность редактирования аналитических точек. В «окне отчетов» приводится список аналитических линий и значения полученных концентраций для параллельных измерений и рассчитывается среднее содержание определяемых элементов в пробе. Отчет автоматически сохраняется и может корректироваться в редакторе WORD.

На рис. 1 и 2а-б приведены внешний вид регистрируемого спектра и полученные градуировочные графики для иттрия и платины.

При исследовании нового способа регистрации был выявлен ряд неоспоримых преимуществ ФЭК по сравнению с фотопластинкой.

В первую очередь, резкое сокращение времени обработки полученных спектров. Если раньше обработка фотопластинки при анализе 14 тугоплавких элементов занимала около 10 рабочих дней, то сейчас результат определения выдается непосредственно после окончания сжигания пробы в источнике возбуждения. К тому же фотоэлектрическая регистрация позволяет избежать такого нежелательного фактора, как старение фотопластинки.

Число спектров, входящих на фотопластинку, ограничено ее площадью – обычно это 27 проб в двух параллелях (при этом обязательно измерение 10 стандартов и девятиступенчатого ослабителя).

Между тем, увеличение количества параллельных измерений до трех приводит к тому, что величина относительного среднеквадратического отклонения (СКО), вычисляемая как

$$\text{СКО, \%} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \cdot 100, \quad \bar{x}$$

при измерении величины концентрации уменьшается (здесь x_i – единичное значение;

$\bar{x}$ – среднее из всех x_i ; n – число всех из-

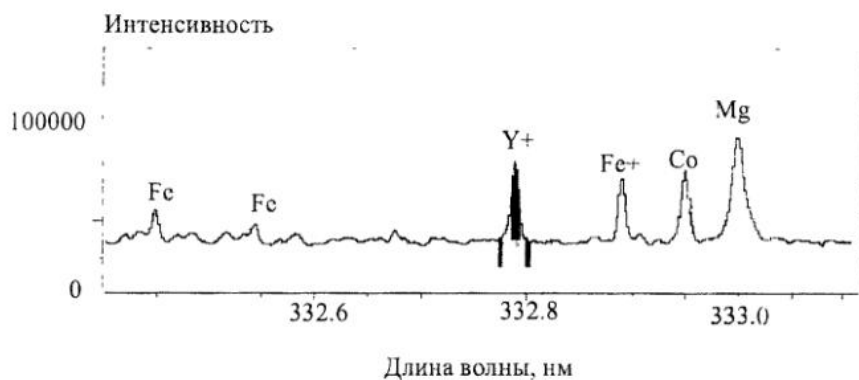


Рис.1. Участок эмиссионного спектра 332.6-333 нм для эталонного образца СГД-1 (выделена линия излучения иттрия).

мерений). В особо сложных случаях допускается выдача результата по пяти параллельным измерениям, при этом затрачиваемое на анализ время увеличивается незначительно.

При использовании ФЭК вся информация, полученная с помощью линейных ПЗС, представляет собой большой массив чисел, каждое из которых является результатом измерения интенсивности света на очень малом участке спектра, соответствующем фоточувствительному элементу. Эта информация сохраняется в памяти компьютера. Следовательно, мы можем фиксировать практически неограниченное количество спектров, и при этом отпадает необходимость каждый раз проводить съемку стандартных образцов. Съемка СО производится

только периодически, после экспериментально установленного для данного спектрометра времени, когда произошел существенный дрейф градуировочного графика.

Еще одним важным преимуществом является построение множества градуировочных графиков для различных типов горных пород или даже для отдельных пород. При использовании таких дифференцированных градуировок вместо единой (как это было при регистрации на фотопластинку) резко уменьшается погрешность определения.

Важным и принципиально необходимым ресурсом программы является возможность автоматической коррекции шкалы спектра. Для нашего спектрометра экспериментально уста-

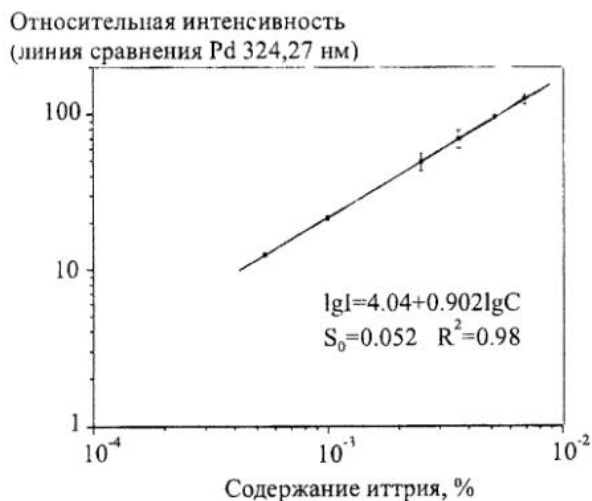


Рис. 2а

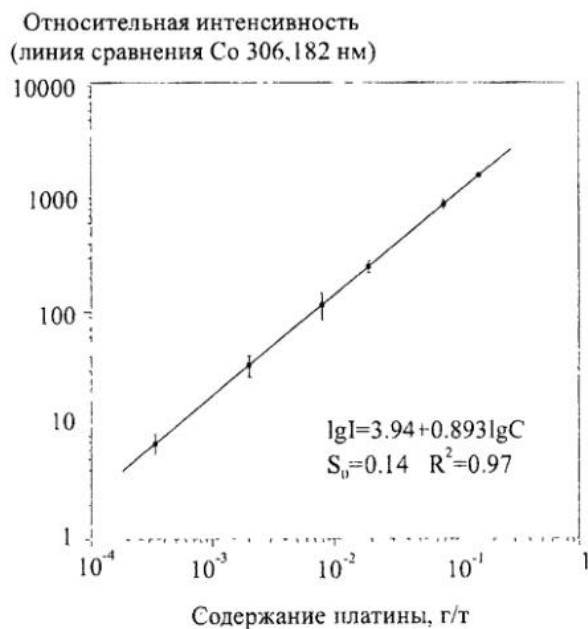


Рис. 2б

Рис.2. Градуировочный график иттрия (332,78 нм) (а) и платины (306,47 нм) (б).

Найденное содержание, г/т

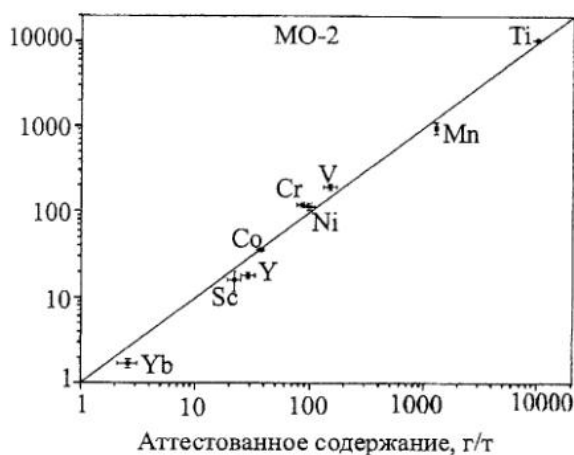


Рис. 3а

Найденное содержание, г/т

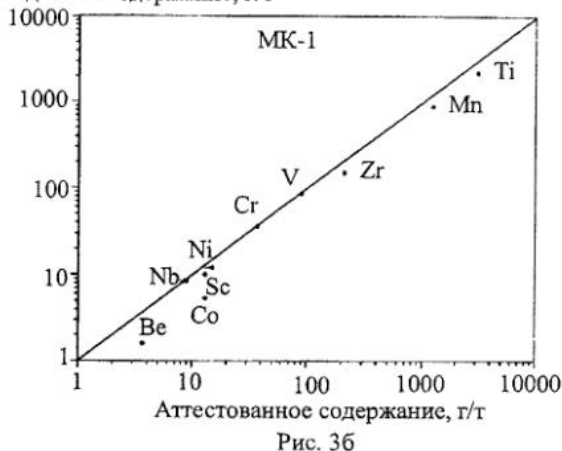


Рис. 3б

Найденное содержание, г/т

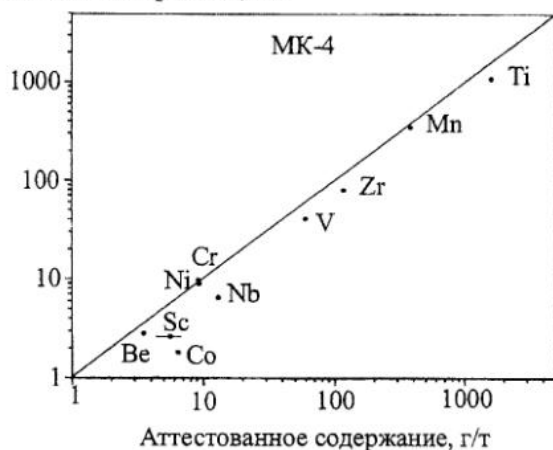


Рис. 3в

Найденное содержание, г/т

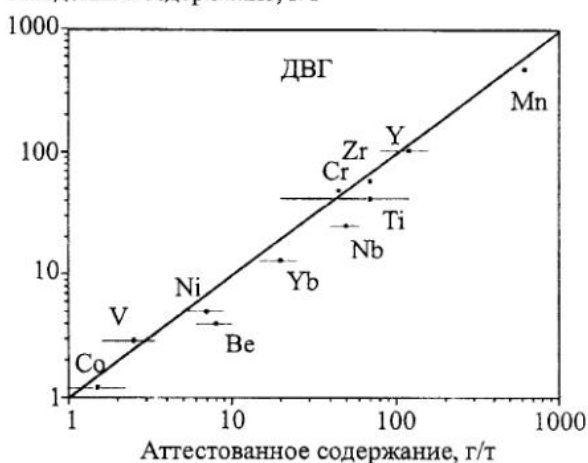


Рис.3г

Рис.3. Сопоставление полученных результатов контрольных ГСО для тугоплавких элементов: МО-2 (базальт) (а), МК-1 (гранодиорит) (б), МК-4 (гранит) (в), ДВГ (гранит грейзенизированный) (г).

новлено, что за пять дней шкала сдвигается не более, чем на 4-5 каналов, что соответствует нескольким тысячным долям нанометра. Однако эта величина сравнима с полушириной измеряемых аналитических линий, что и требует автоматической коррекции шкалы. При большом сдвиге шкалы (за период 3-6 месяцев) или при «восстановлении» значения лимба шкалы поворота решетки спектрографа процедура калибровки «новой» шкалы не представляет особых трудностей и занимает около 2-3 минут с использованием разных программных ресурсов.

Применение ФЭК опробовано при анализе нескольких государственных стандартных

образцов состава горных пород, руд и концентратов. По результатам измерений проведено графическое сопоставление с аттестованными содержаниями (рис.3а-г; 4а,б).

Из полученных результатов видно, что при замене фотографической регистрации на фотоэлектрическую потерь чувствительности не наблюдается, а СКО для большинства элементов находятся в допустимых интервалах – 10-15 % в области концентраций около 0,01 % и до 30 % в области 0,001-0,0005 %. Причем такие значения СКО обусловлены стабильностью работы генератора, работой в воздушной среде, а не в аргоне, и другими методическими

Найденное содержание, г/т

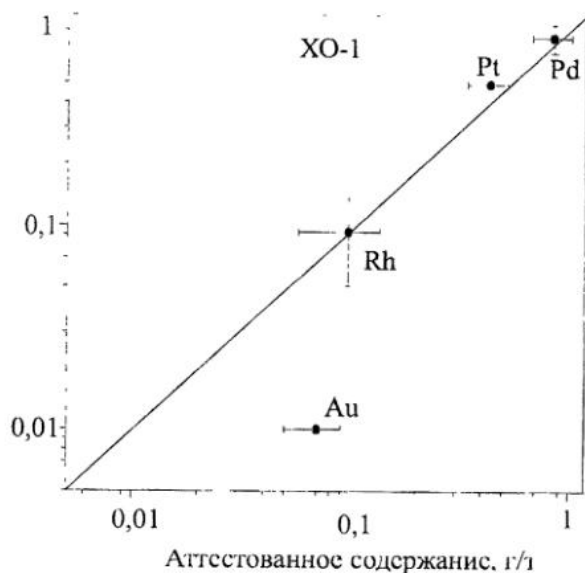


Рис. 4а

Найденное содержание, г/т

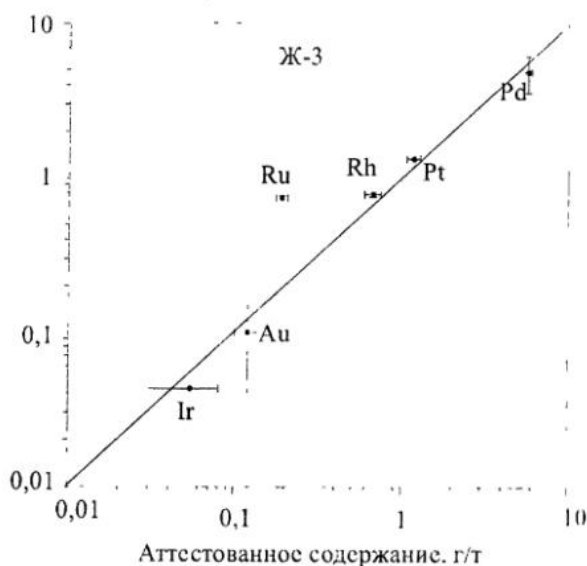


Рис.4б

Рис.4. Сопоставление полученных результатов контрольных ГСО для платиноидов: XO-1 (хвосты обогащения) (а), Ж-3 (руда сульфидная медно-никелевая) (б).

факторами (точность установки электродов, пробоподготовкой и т.д.). При оценке СКО, обусловленного параметрами самой ФЭК с использованием лампы с полым катодом (ЛПК) со стабилизированным источником питания, значения СКО при пяти параллельных измерениях в течение часа для линий лампы не превышает 0,5 %.

Таким образом, фотоэлектрический метод регистрации представляется перспективным для дальнейшего использования и предоставляет широкие возможности как для проведения рутинных анализов, так и для научных исследований.

Дальнейшее повышение чувствительности определения может быть достигнуто при использовании более стабильного источника возбуждения, например, индуктивно связанной плазмы или двухструйного дугового плазматрона и одновременно охлаждением ПЗС регистрирующей системы при помощи холодильников Пельтье для уменьшения темнового тока ПЗС и улучшения соотношения сигнал-шум. При использовании имеющегося дугового ис-

точника основным фактором, ограничивающим пороговую чувствительность, является величина СКО «спектроскопического фона» рядом с аналитической линией.

Авторы благодарны Силькису Э.Г., Вотякову С.Л. за полезное обсуждение результатов.

Список литературы

Бехтерев А. В., Лабусов В. А., Попов В. И. и др. Современные тенденции развития оборудования для атомно-эмиссионного анализа // Тез. докл. IV международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, Академгородок, 2003 г.

Григорьев Л. И., Силькис Э. Г. Применение фотоэлектронных кассет (ФЭК) для анализа свинца // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 3. С. 295-297

Методика одновременного спектрографического определения 14 микроэлементов в горных породах. Свердловск: ИГГ УрО РАН, 1976.

Химико-спектральный метод определения платины, палладия, родия, иридия и золота в силикатных породах и минералах, в окисленных, сульфидных и хромитовых рудах. Свердловск: ИГГ УрО РАН, 1976.