

Спектрометры оптические Гранд – новое средство измерения массовых долей определяемых элементов

***В.А. Лабусов^{1,2}, А.А. Дзюба², В.Г. Гаранин¹, О.В. Пелипасов²,
И.А. Зарубин², А.В. Борисов², С.С. Болдова², С.В. Григорьева²,
А.Н. Путьмаков¹, Д.О. Селюнин², С.А. Бабин², М.С. Саушкин²**

¹ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,

Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, 1

²ФГБУН «Институт автоматики и электрометрии СО РАН»,

Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, 1

*Адрес для переписки: Лабусов Владимир Александрович, E-mail: labusov@vmtk.ru

Поступила в редакцию 28 августа 2024 г., после доработки – 22 сентября 2024 г.

В 2023 году в Госреестр средств измерений РФ под № 89108-23 был включён новый тип «Спектрометры оптические Гранд», как средство измерения массовых долей определяемых элементов в природных и промышленных материалах. Спектрометры выпускает предприятие «ВМК-Оптоэлектроника» в десяти модификациях, девять из которых являются атомно-эмиссионными спектрометрами и одна атомно-абсорбционным:

1. Атомно-эмиссионные спектрометры

- Гранд-Глобула, Гранд-Кристалл и Гранд-Экспресс с дуговым и искровым разрядами для прямого (без предварительной химической подготовки) анализа порошковых проб и металлов;
- Гранд-Поток с дуговым разрядом для экспресс-анализа порошковых проб методом просыпки;
- вакуумные спектрометры Гранд-Эксперт и Гранд-Фаворит с искровым разрядом в атмосфере аргона для экспресс-анализа металлов и сплавов;
- Гранд-СВЧ с азотной микроволновой плазмой и Гранд-ИСП с аргоновой индуктивно связанной плазмой для анализа жидкостей;
- Гранд-Павлин с фотометрией пламени для определения щелочных и щелочноземельных элементов в растворах.

2. Атомно-абсорбционный спектрометр Гранд-ААС высокого спектрального разрешения с источником непрерывного спектра и электротермическим атомизатором (ЭТА) для одновременного определения элементов в жидкости.

Атомно-эмиссионные спектрометры отличаются источниками возбуждения спектров, которые реализуют практически все известные в атомно-эмиссионной спектрометрии способы атомизации и возбуждения анализируемого вещества. Атомно-абсорбционный спектрометр Гранд-ААС является первым в мире серийным прибором, на котором возможно одновременное определение более 40 элементов в жидкости за один цикл ЭТА с аналитическими характеристиками, близкими к характеристикам современных ААС-ЭТА с последовательным определением элементов.

Ключевые слова: оптическая спектрометрия, атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, спектрометр, анализатор спектров, МАЭС, линейка фотодетекторов, одновременное определение элементов.

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2024, vol. 28, no. 3, pp. 259-269

DOI: 10.15826/analitika.2024.28.3.004

Optical spectrometers Grand: a new tool for measuring mass fractions of analytes

***V.A. Labusov^{1,2}, A.A. Dzyuba², V.G. Garanin¹, O.V. Pelipasov², I.A. Zarubin²,
A.V. Borisov², S.S. Boldova², S.V. Grigor'eva², A.N. Putmakov¹, D.O. Selyunin²,
S.A. Babin², M.S. Saushkin²**

¹VMK-Optoelektronika,

1 Akademika Koptyuga Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

²Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

1 Akademika Koptyuga, Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

*Corresponding author: Vladimir A. Labusov, E-mail: labusov@vmk.ru

Submitted 28 August 2024, received in revised form 22 September 2024

In 2023, optical spectrometers Grand were included in the Russian State Register of Measuring Instruments under No. 89108-23 as a tool for measuring the mass fractions of analytes in natural and industrial materials. These spectrometers are manufactured by VMK-Optoelektronika company in ten modifications, nine of which are atomic emission spectrometers and one is an atomic absorption spectrometer:

1. Atomic emission spectrometers

- a. Grand-Globula, Grand-Kristall, and Grand-Express arc and spark discharge spectrometers for direct (without preliminary chemical preparation) analysis of powder samples and metals;
- b. Grand-Potok arc discharge spectrometer for rapid analysis of powder samples using the spill-injection method;
- c. Grand-Expert and Grand-Favorit vacuum argon spark discharge spectrometers for rapid analysis of metals and alloys;
- d. Grand-MP nitrogen microwave plasma spectrometer and Grand-ICP inductively coupled argon plasma spectrometer for analysis of liquid samples;
- e. Grand-Pavlin flame emission spectrometer for determination of alkali and alkaline earth elements in solutions.

2. Grand-AAS high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometer for simultaneous multielement determination in liquids.

Atomic emission spectrometers have various spectrum excitation sources based on almost all atomization and excitation methods known in atomic emission spectrometry. Grand-AAS atomic absorption spectrometer is the world's first commercial instrument that allows the simultaneous determination of more than 40 elements in a liquid in one electrothermal atomization cycle with analytical performance close to that of modern electrothermal atomic absorption spectrometers for the sequential determination of elements.

Keywords: Optical spectrometry, atomic emission, atomic absorption, spectrometer, spectrum analyzer, MAES, photodetector arrays, simultaneous multielement determination.

ВВЕДЕНИЕ

Методы атомно-эмиссионной спектрометрии (**АЭС**) и атомно-абсорбционной спектрометрии (**ААС**) широко используют при проведении химического анализа веществ и материалов. Внедрение систем регистрации спектров на основе линеек и матриц фотодетекторов в АЭС сделало этот метод многоэлементным и оперативным при увеличении точности анализа. Возможность сделать таким же методом ААС с дополнительным одновременным многоэлементным определением содержаний была доказана созданием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией (**ЭТА**) Гранд-ААС [1,2].

Одним из примеров широкого внедрения систем регистрации спектров на основе линеек фотодетекторов являются многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (**МАЭС**) [3], которые были включены в Госреестр средств измерений (**СИ**) России в 2001 году под № 21013-11 с наименованием «Анализаторы многоканальные атомно-эмиссионных спектров МАЭС» и использовались для замены устаревших систем регистрации спектров на основе фотопластинок и ФЭУ [4, 5]. Они являются СИ интенсивности спектральных линий, для поверки которых применяют эталонные спектральные лампы с полым катодом ЛСП6-Э (ВНИИОФИ, г. Москва).

Поверку анализаторов МАЭС проводят в составе спектральных приборов, в которых они используются, без каких-либо разъюстировок. Излучение лампы вводится во входную щель спектрального прибора, и при положительных результатах поверки можно быть уверенным в работоспособности части спектрального комплекса, начиная с входной щели до компьютера. При этом проверка работоспособности других составляющих комплекса, например, источника возбуждения спектра эмиссии пробы не проводится, что может привести к снижению метрологических показателей результатов анализа.

Для преодоления этого недостатка в 2006 году в Госреестр СИ России были включены «Комплексы атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС», являющиеся СИ массовой доли определяемых элементов состава веществ и материалов (порошки, металлы, растворы) в соответствии с нормативной документацией на методику измерений (**МИ**) [4, 6]. Конкретные значения метрологических характеристик (**МХ**) комплекса МАЭС определяют при проведении первичной поверки во время запуска комплекса в эксплуатацию и заносят в его паспорт. Ежегодная периодическая поверка призвана отследить изменение этих характеристик и не допустить их ухудшения. При этом поверку основных МХ (рабочий диапазон

определения концентрации элементов, показатели повторяемости и правильности результатов определения концентрации) проводят согласно МИ. Для поверки комплексов МАЭС применяют те же стандартные образцы утвержденных типов (ГСО), которые используют на поверяемых комплексах при проведении анализа. При этом необходимости в поверке анализаторов МАЭС, входящих в состав комплекса, нет и, соответственно, не нужны дефицитные эталонные спектральные лампы с полым катодом ЛСП6-Э [7]. Эффективность такого подхода была доказана на сотнях комплексов МАЭС, созданных на основе существующих в лабораториях спектральных приборов, таких как ИСП-28, ИСП-30, ДФС-8, ДФС-13, PGS-2, СТЭ-1, ДФС-10М, ДФС-36, ДФС-41, ДФС-51, ДФС-458, приборов серии МФС, ARL, Spectrolab, Polivac, Atomcomp/ICAP и других.

Недостатком является довольно большой объем операций первичной поверки с целью определения рабочего спектрального диапазона, спектрального разрешения, интенсивности спектральных линий и МХ комплекса МАЭС, а затем проверка их при периодической поверке. Для комплексов МАЭС, созданных на основе различных спектральных приборов и источников возбуждения спектров, это оправдано, особенно для приборов, в которых изначально была заложена возможность лёгкого изменения спектрального диапазона. Однако для новых спектрометров, производимых серийно, учитывая однотипность их состава и характеристик ряд операций поверки, а также требование наличия МИ для поверки представляется избыточным. К таким серийно производимым приборам относятся спектрометры серии Гранд, производимые пред-



Рис.1 Внешний вид спектрометров оптических Гранд: а – Гранд-Глобула, б – Гранд-Кристалл, с – Гранд-Экспресс, д – Гранд-Поток, е – Гранд-Эксперт, ф – Гранд-Фаворит, г – Гранд-ИСП, h – Гранд-СВЧ, i – Гранд-Павлин, j – Гранд-ААС
Fig. 1. Appearance of the Grand optical spectrometers: a – Grand-Globula, b – Grand-Kristall, c – Grand-Express, d – Grand-Potok, e – Grand-Expert, f – Grand-Favorit, g – Grand-ISP, h – Grand-MP, i – Grand-Pavlin, j – Grand-AAS

приятием «ВМК-Оптоэлектроника» [8]. Здесь под словом «спектрометр» понимается вся совокупность конструктивно связанных приборов и оборудования, используемая в процессе анализа, т.е. его синонимом является словосочетание «спектральный комплекс».

Цель настоящей работы – ознакомить специалистов с новым средством измерения массовых долей определяемых элементов в природных и промышленных материалах, почвах, металлах и их сплавах, растворах, продуктах питания и т.д., зарегистрированным в Госреестре средств измерений России в 2023 году под № 89108-23 с наименованием «Спектрометры оптические Гранд» [9] и с его метрологическим обеспечением.

СПЕКТРОМЕТРЫ ОПТИЧЕСКИЕ ГРАНД

Спектрометры оптические Гранд выпускаются предприятием «ВМК-Оптоэлектроника» по ТУ 26.51.53-1001-11855928-2022 в десяти модификациях, девять из которых являются атомно-эмиссионными спектрометрами и одна атомно-абсорбционным. Внешний вид спектрометров показан на рисунке. В табл. 1 приведены модификации спектрометров. Можно заметить, что модификации атомно-эмиссионных спектрометров отличаются источниками возбуждения спектров, которые реализуют практически все известные в АЭС способы атомизации и возбуждения анализируемого вещества.

Принцип действия спектрометров основан на регистрации оптических спектров с последующим измерением интенсивности (либо поглощения) спектральных линий определяемых элементов. Оптический спектр эмиссии (или поглощения), получаемый на выходе спектральных приборов Гранд, преобразуется сборкой линеек фотодетекторов в электрические сигналы, а затем в цифровые значения, которые передаются в компьютер и подвергаются дальнейшей обработке в программном обеспечении «Атом» [10] уже как зарегистрированный спектр. Определение массовых долей элементов

в исследуемом веществе производят при помощи градуировочных графиков, которые экспериментально устанавливают путем вычисления зависимости между интенсивностью (либо поглощением) спектральных линий и массовыми долями элементов в образцах для градуировки.

Конструктивно спектрометры представляют собой стационарные напольные или настольные лабораторные приборы, управляемые внешним компьютером. Они состоят из источника атомизации и излучения атомов и ионов анализируемого вещества (в модификации Гранд-ААС из источника непрерывного спектра и атомизатора), а также спектральных приборов, в состав которых могут входить до трёх полихроматоров. Их спектральный диапазон и разрешение приведены в табл. 2. Каждый полихроматор регистрирует свой участок спектра, которые в сумме определяют рабочий спектральный диапазон прибора. Полихроматоры с высоким спектральным разрешением выполнены по схеме Пашена-Рунге с вогнутой дифракционной решёткой, с низким разрешением – по схеме Черни-Тёрнера с плоской дифракционной решёткой. В первом случае спектр регистрируется сборкой из нескольких линеек фотодетекторов, расположенных по дуге окружности Роуланда, а во втором – одной линейкой. Для регистрации спектральной области от 120 до 200 нм используются вакуумные полихроматоры. В табл. 2 указаны спектральные диапазоны основных вариантов исполнения спектрометров, изменение которых возможно в пределах 120 - 1100 нм.

Кратко отметим особенности модификаций спектрометров. Более подробно их характеристики приведены в работе [8].

Атомно-эмиссионные спектрометры Гранд-Глобула, Гранд-Кристалл и Гранд-Экспресс

В спектрометрах Гранд-Глобула, Гранд-Кристалл и Гранд-Экспресс источником возбуждения спектров являются вертикальные дуговой либо искровой разряды в воздушной атмосфере, либо их комбинация. В методе испарения из канала графитового

Таблица 1

Модификации спектрометров оптических Гранд

Table 1

Modifications of Grand optical spectrometers

Метод анализа	Модификация	Источник аналитического сигнала	Агрегатное состояние анализируемого вещества
ААС	Гранд-ААС	электротермический атомизатор (графитовая печь)	жидкости
АЭС	Гранд-ИСП	индуктивно-связанная плазма	
	Гранд-СВЧ	микроволновая плазма	
	Гранд-Павлин	воздушно-ацетиленовое пламя	
	Гранд-Эксперт, Гранд-Фаворит	искровой разряд в аргоне	металлы
	Гранд-Глобула, Гранд-Кристалл, Гранд-Экспресс	дуговой и искровой разряды в воздухе или их комбинация, испарение из канала графитового электрода и из глобулы	порошки, металлы
	Гранд-Поток	просыпка в дуговой разряд	порошки

Таблица 2

Спектральный диапазон и разрешение спектрометров

Table 2

Spectral range and resolution of spectrometers

Модификация	Вариант исполнения	Спектральный диапазон, нм	Разрешение, пм
Гранд-ААС		190-350 350-855	8 25
Гранд-ИСП	1	160-190 190-350 350-780	15 8 25
	2	190-350 350-780	8 25
Гранд-СВЧ		190-350 350-780	8 25
Гранд-Павлин		400-820	600
Гранд-Эксперт	1	130-310 310-465	15 15
	2	130-310 310-730	15 25
	3	168-350 350-780	15 25
Гранд-Фаворит		168-360	15
Гранд-Глобула, Гранд-Кристалл, Гранд-Поток		190-350	8
		390-470	8
		470-1100	500
Гранд-Экспресс		190-350	12

электрода порошковая проба размещается на торце или в кратере нижнего графитового электрода и между электродами поджигается дуга. Во время горения дуги электроды нагреваются, проба испаряется, пары поступают в разряд, где атомизируются. Образовавшиеся атомы и ионы возбуждаются и излучают. В методах искрового и дугового разряда на воздухе пробой является один из металлических электродов (или оба электрода). Во время горения икры или дуги между электродами происходит абляция вещества с электрода-пробы, вещество поступает в плазму, где атомизируется, возбуждается и излучает. Электрододержатели охлаждаются водой с помощью системы охлаждения замкнутого цикла. Спектрометры Гранд-Глобула, Гранд-Кристалл и Гранд-Экспресс позволяют реализовать множество существующих методик анализа по ГОСТ.

В спектрометре Гранд-Глобула для возбуждения дугового и искрового разрядов используют штатив «Глобула» и генератор «Шаровая молния». Особенностью штатива, оснащённого встроенной видеокамерой и сервоприводами держателей электродов, является наличие функции автоматической установки межэлектродного промежутка относительно оптической оси и его последующей коррекции в процессе испарения образца из канала графитового электрода при длительных временах экспозиции. Генератор «Шаровая молния» создан на основе силовых IGBT-транзисторов. Встроенный

микроконтроллер обеспечивает простое управление работой генератора и позволяет аналитику задавать оптимальные режимы возбуждения спектра, в том числе с изменением полярности, длительности импульсов и силы тока непосредственно в ходе одной экспозиции. Стабильность тока составляет 0.1 %. Последовательное включение в ходе одной экспозиции искрового и дугового режимов позволяет одновременно получить высокую сходимостъ определений основных составляющих пробы и низкие пределы обнаружения для примесей.

В спектрометрах Гранд-Кристалл и Гранд-Экспресс для возбуждения дугового и искрового разрядов используют штатив «Кристалл» и генератор «Везувий-3». Для удобства в работе и обслуживании дверцы в штативе расположены с двух сторон, что упрощает доступ к электрододержателям и шлангам водяного охлаждения. Встроенная светодиодная подсветка электродов позволяет проводить визуальный контроль их положения относительно оптической оси спектрального прибора. Штатив обеспечивает точную автоматическую установку межэлектродного промежутка (2, 1 или 0.1 мм). В его комплект входят три сменных нижних электрододержателя для установки металлических образцов цилиндрической (диаметр 6 – 60 мм) и произвольной форм с массой до 2 кг, металлических и графитовых стержней (длиной 20 – 150 мм и диаметром 2 – 12 мм) и специального зажима для тонкого листового материала. Генератор «Везувий-3» поддерживает стабильность тока дуги (не более 0.5 %) при изменениях питающего напряжения (от 150 до 250 В) и размера аналитического промежутка, обеспечивая высокую повторяемость результатов определений. Измеренные во время экспозиции значения напряжения и тока дуги сохраняются в специальном файле программы «Атом», что даёт дополнительную информацию разработчикам новых методик анализа. Для уменьшения габаритов в спектрометре Гранд-Экспресс полихроматор размещён вертикально, но его разрешение несколько уступает разрешению спектрометра Гранд-Кристалл (см. табл. 2).

Атомно-эмиссионный спектрометр Гранд-Поток

Спектрометр Гранд-Поток реализует способ просыпки. Источником возбуждения спектров в данном приборе является горизонтальная электрическая дуга, горящая между двух электродов, в которую просыпается порошковая проба через специальную термостойкую воронку, где она испаряется, атомизируется, возбуждается и излучает.

В спектрометре Гранд-Поток для возбуждения дугового разряда используется электродуговая установка «Поток», в компактной моноблочной конструкции которой объединены электромеханические узлы транспортёрной подачи пробы, автоматической калибровки расстояния между электродами и генератор электрического разряда «Шаровая молния». Крепёж воронки устроен таким образом,

чтобы её чистка или замена не приводили к дополнительной юстировке относительно межэлектродного промежутка. Автоматическая подача пробы, состоящая из двух независимых транспортёрных лент, обеспечивает подачу вещества в зону дугового разряда с постоянной скоростью в диапазоне 1–20 мг/с. Последовательная работа транспортёров позволяет увеличить скорость проведения анализа, а их одновременная работа – производить смешивание анализируемого вещества с буфером непосредственно в зоне дугового разряда.

Спектрометр Гранд-Поток широко используют для решения задач прямого (без предварительной химической подготовки) экспресс-анализа порошковых проб в геологоразведывательных лабораториях и обогатительных предприятиях, так как он обеспечивает высокую производительность (до 500 проб в рабочую смену) и низкую стоимость анализа. Способ сцинтилляционной АЭС, реализуемый на спектрометре «Гранд-Поток», позволяет снизить пределы обнаружения благородных металлов до кларкового уровня. Так, в работе [11] показано, что пределы определения массовых долей всех благородных металлов (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru) составляют $(1-50) \cdot 10^{-7} \%$. Кроме этого, программное обеспечение спектрометра позволяет описать элементные составы интерметаллидов и минеральных ассоциаций всех БМ [12, 13], оценить размеры и распределения по крупности частиц самородных Au, Ag, Pt и Pd [12–14].

Атомно-эмиссионные спектрометры Гранд-Эксперт и Гранд-Фаворит

Спектрометры Гранд-Эксперт и Гранд-Фаворит предназначены для анализа металлов и сплавов. Источником возбуждения спектров в данном приборе является низковольтный искровой разряд в атмосфере аргона, а пробой является один из электродов. Во время горения искры между электродами происходит абляция вещества с электрода-пробы, вещество поступает в плазму, где атомизируется, возбуждается и излучает. В качестве генератора искровых импульсов применяется спектроаналитический генератор «Шаровая Молния-250 А», обеспечивающий стабилизацию амплитуды тока импульсов до 250 А длительностью до 1000 мс. Согласованно работающее программное обеспечение генератора и системы регистрации спектров позволяет установить режимы продувки аргоном межэлектродного промежутка, различные параметры искрового разряда во время обыскривания и регистрации спектров, получить за одно измерение один, два или три спектра, оптимизированных для определения неметаллических включений, низких концентраций примесей и высоких содержаний легирующих компонентов с установленной для методики измерения погрешностью

Кроме работы в классическом интегральном режиме, конструкция спектрометра Гранд-Эксперт обеспечивает синхронизацию искровых разрядов с

частотой регистрации последовательности спектров, т.е. спектр каждого искрового импульса сохраняется и может быть обработан индивидуально. Например, попадание искрового разряда в неметаллическое включение приводит к возрастанию интенсивности спектральных линий элементов, составляющих включение, так как содержание этих элементов в металлической матрице обычно значительно ниже [15]. Специально разработанный программный модуль позволяет одновременно с определением массовых долей элементов проводить определение неметаллических включений, например, содержащих Al, В, Са и др.

Атомно-эмиссионный спектрометр Гранд-ИСП

Спектрометр Гранд-ИСП реализует способ атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП), в которую подается жидкая проба в виде аэрозоля. Для получения плазмы используют известное зарекомендовавшее себя решение – высокочастотный генератор с частотой 40.68 МГц с самовозбуждением (аналог ВЧ генератора Varian, Австралия), согласование с плазмой в котором достигается за счет изменения частоты колебаний электромагнитного поля. Мощность плазмы составляет 600–2000 Вт. Поддержание плазмы происходит в вертикально установленной трехпоточковой кварцевой полуразборной горелке 31-808-3557 (Glass Expansion, Австралия). Инжектор в такой горелке сменный и выбирается исходя из поставленной задачи (выбирается диаметр выходного отверстия и материал). Основным является керамический инжектор диаметром 1.8 мм 750-81/1.8 (Precision Glass Blowing, США). В спектрометрах Гранд-ИСП реализован двойной обзор плазмы: аксиальный и радиальный. Температура плазмы в ИСП выше, чем в микроволновой, в результате чего несколько меньше матричные эффекты и лучше пределы определения.

Атомно-эмиссионный спектрометр Гранд-СВЧ

Спектрометр Гранд-СВЧ реализует способ атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой (МП), в которую подается жидкая проба в виде аэрозоля. Источником возбуждения спектров в спектрометрах Гранд-СВЧ является азотная МП [16]. В качестве генератора СВЧ энергии используется промышленный магнетрон, работающий на частоте 2450 МГц. Мощность плазмы варьируется от 1000 до 1700 Вт с шагом 50 Вт. В отличие от известного решения, реализованного в спектрометрах серии Agilent MP-AES, возбуждение плазмы осуществляется в цилиндрическом СВЧ резонаторе с установленным внутри диэлектрическим элементом, в центре которого размещена вертикально ориентированная стандартная горелка 30-808-0240 (Glass Expansion, Австралия), применяемая в спектрометрах с ИСП. Получаемая в горелке плазма имеет тороидальную форму, размером близким к ИСП, с высокой

пространственной и временной стабильностью, а также высоким отношением «сигнал пробы / фон плазмы». Полученная азотная МП является стабильной во времени и пространстве, что позволяет вводить в нее высокосолеватые растворы без потери стабильности и без загрязнения горелки солями. В спектрометре реализован аксиальный способ наблюдения плазмы. Система распыления, как и в варианте спектрометра Гранд-ИСП, выбирается и устанавливается на спектрометр в зависимости от решаемых задач (возможно подключение любых коммерчески доступных вариантов распылителей и распылительных камер).

В состав спектрометра Гранд-СВЧ входит генератор азота с компрессорами для получения сжатого воздуха. Использование азота в качестве плазмообразующего газа позволяет эксплуатировать Гранд-СВЧ в удаленных лабораториях, что является важным преимуществом этого спектрометра.

В комплект поставки спектрометров Гранд-СВЧ и Гранд-ИСП могут входить автодозатор с емкостью до 4 штативов (доступны штативы по 90 пробирок вместимостью 10 мл, по 27 пробирок вместимостью 50 мл, по 44 пробирки вместимостью 15 мл), система создания гидридов, ультразвуковой распылитель и другое вспомогательное оборудование.

Атомно-эмиссионный спектрометр Гранд-Павлин

Спектрометр Гранд-Павлин реализует способ фотометрии пламени [17]. С его помощью проводят определение щелочных металлов, а также кальция, стронция и бария в диапазоне 0.001 – 15000 мг/л. Источником возбуждения спектров в данном приборе является воздушно-ацетиленовое пламя, в которое подается проба в виде аэрозоля. Спектрометр состоит из следующих систем: распыления и подачи пробы в пламя горелки; электронного управления газами; юстировки распылителя; автоматического поджига пламени и его гашения, в том числе в нестандартных ситуациях; горелка, адаптированная для работы с концентрированными растворами; спектральный прибор «Колибри-2»; герметичный коррозионно-устойчивый корпус.

Атомно-абсорбционный спектрометр Гранд-ААС

Атомно-абсорбционный спектрометр Гранд-ААС высокого разрешения с источником излучения непрерывного спектра (лазерная плазма в ксеноне) реализует способ ЭТА [1, 2, 18]. Электротермический атомизатор создан на основе графитовой секционной печи продольного нагрева с пиропокрытием длиной 25 мм и внутренним диаметром 5 мм. Блок питания атомизатора с обратной связью по температуре печи, измеряемой встроенным энергетическим пирометром с частотой 1 кГц, позволяет осуществлять программируемый нагрев с регулируемой скоростью до 8 000 °С/с с последующей стабилизацией температуры в диапазоне 400 – 2800 °С. При этом спектрометр способен работать от обычной бытовой розетки

(220 В / 16 А) благодаря использованию накопителя энергии. Спектрометр позволяет определять более 40 элементов в растворах за один цикл ЭТА. Диапазон определяемых концентраций элементов составляет до 4 порядков при пределах обнаружения до сотых долей мкг/л. Спектрометр оснащён автодозатором на 88 пробирок вместимостью 1,5 мл и 5 пробирок вместимостью 10 мл.

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ СПЕКТРОМЕТРОВ

Отнесение к одному типу средства измерения Спектрометры оптические Гранд атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектрометров несколько необычно. Однако согласно Федеральному закону № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» от 26 июня 2008 г., тип средств измерений – совокупность средств измерений, предназначенных для измерений одних и тех же величин, выраженных в одних и тех же единицах величин, основанных на одном и том же принципе действия, имеющих одинаковую конструкцию и изготовленных по одной технической документации. В нашем случае все положения этого определения выполняются. Сомнения могут возникнуть только во фразе «на одном и том же принципе действия».

Рассмотрим подробнее принцип действия. Спектральные приборы, входящие в состав атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектрометров, регистрируют спектры эмиссии (излучения). В случае атомно-абсорбционных – спектры источника излучения непрерывного спектра (лазерная плазма в ксеноне). Спектры поглощения атомов вещества получают путём математических операций со спектрами излучения, прошедшего сквозь атомный пар вещества и в его отсутствии. Однако операции со спектрами часто проводят и с атомно-эмиссионными спектрами, например, в случае структурированного фона из ИСП спектра вещества вычитают спектр пустой пробы. Таким образом, атомно-эмиссионные и атомно-абсорбционные спектрометры работают на основе одного принципа действия и различаются только математической обработкой спектров.

При включении в реестр СИ РФ нового СИ «Спектрометры оптические Гранд» была поставлена цель снизить трудоёмкость поверки, определив необходимые и достаточные МХ для подтверждения их соответствия установленным нормам и пригодности СИ к применению. В качестве таких характеристик были выбраны предел детектирования элементов и предел допускаемого относительного среднеквадратичного отклонения выходного сигнала [9], значения которых приведены в табл. 3. Поверку проводят в соответствии с методикой поверки МП 49-241-2022, утвержденной УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева». При её проведении не используют градуировочные графики и МИ, что существенно сокращает время поверки в сравнении с

Таблица 3

Метрологические характеристики спектрометров

Table 3

Metrological characteristics of spectrometers

Модификация	Наименование характеристики	Значение
	Предел допускаемого относительного среднеквадратичного отклонения выходного сигнала, %, не более, при способах введения и возбуждения анализируемой пробы:	
Гранд-ААС	электротермический атомизатор (графитовая печь)	10
Гранд-ИСП	индуктивно-связанная плазма	5
Гранд-СВЧ	микроволновая плазма	5
Гранд-Павлин	воздушно-ацетиленовое пламя	10
Гранд-Эксперт, Гранд-Фаворит	искровой разряд в аргоне	5
Гранд-Глобула, Гранд-Кристалл, Гранд-Экспресс	испарение из канала графитового электрода, искровой разряд в воздухе, дуговой разряд в воздухе, испарение из глобулы	20 5 10 20
Гранд-Поток	просыпка в дуговом разряде	20
Гранд-ААС, Гранд-ИСП, Гранд-СВЧ	Предел детектирования для элементов, мкг/дм ³ , не более: свинец, марганец, медь, железо, кадмий, кобальт, литий, натрий, алюминий, барий, хром	10
Гранд-Павлин	Предел детектирования для элементов, мкг/дм ³ , не более: литий, натрий	10
Гранд-Эксперт, Гранд-Фаворит, Гранд-Глобула, Гранд-Кристалл, Гранд-Экспресс, Гранд-Поток	Предел детектирования массовой доли элементов, %, не более: медь, марганец, серебро, никель, кобальт, фосфор, углерод, молибден, титан, сера, мышьяк, олово, натрий, литий, кальций	0.005

Примечание: пределы детектирования установлены по правилу «трех сигм». Указанные значения используются для определения соответствия спектрометров установленным МХ в процессе поверки. Действительные МХ зависят от применяемой на спектрометре МИ и часто бывают значительно ниже.

СИ «Комплексы атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС». Рекомендуемые при поверке условия возбуждения спектров представлены в табл. 4, а в табл. 5 – стандартные образцы, применяемые в качестве средств поверки. При этом допускается использование других ГСО, не входящих в перечень, но обеспечивающих определение МХ с требуемой точностью. Более широкий список ГСО указан в методике поверки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим, что в Госреестр средств измерений России внесено новое средство измерения массовых долей определяемых элементов в природных и промышленных материалах, почвах, металлах и их сплавах, растворах, продуктах пи-

тания и т.д., зарегистрированное под № 89108-23 с наименованием «Спектрометры оптические Гранд». Спектрометры выпускаются в десяти модификациях, девять из которых являются атомно-эмиссионными спектрометрами и одна атомно-абсорбционным. Атомно-эмиссионные спектрометры отличаются источниками возбуждения спектров, которые реализуют практически все известные в атомно-эмиссионной спектроскопии способы возбуждения и атомизации анализируемого вещества. Атомно-абсорбционный спектрометр «Гранд-ААС» является первым в мире серийным прибором, на котором возможно одновременное определение более 40 элементов в жидкости за один цикл ЭТА с аналитическими характеристиками близкими к характеристикам современных ААС-ЭТА с последовательным определением элементов.

Таблица 4

Рекомендуемые условия получения спектров

Table 4

Recommended spectrum acquisition conditions

Режим работы спектрометра «Гранд-Поток»				
Характеристики тока			Скорость подачи пробы в плазму, мг/с	
Режим работы, Тип		Сила тока		
Дуга, Переменный		22 А		
Режим работы спектрометра «Гранд-ААС»				
Этап	Температура, °С	Время, с	Скорость нагрева, °С/с	Продувка аргоном
Сушка	100	60	10	+
Пиролиз	500	30	200	+
Атомизация	2400	2	3500	-
Очистка	2500	1	3500	+
Режим работы спектрометра «Гранд-ИСП» и «Гранд-СВЧ»				
Мощность, Вт	Поток газа «Плазма», л/мин	Поток газа «Промежуточный», л/мин	Поток газа «Распылитель», л/мин	Скорость перистальтического насоса, об/мин
1200	12	0.5	0.5	20
Режим работы спектрометров «Гранд-Эксперт» и «Гранд-Фаворит»				
Характеристики тока				Скорость подачи аргона в искровой штатива
Вариант	Режим работы, полярность, длительность		Сила тока	
			Частота	
1	Искра, Однополярный, 50 - 60 мкс		50 - 60 А	250 Гц
2	Искра, Однополярный, 80 - 100 мкс		60 - 80 А	400 Гц
Примечание: вариант 1 рекомендуется для сталей и чугунов, вариант 2 – для алюминиевых и медных сплавов				
Режим работы спектрометров «Гранд-Глобула», «Гранд-Кристалл», Гранд-Экспресс				
Характеристики тока				
Режим работы, полярность		Сила тока		Частота
Дуга, Переменный ток		6 - 8 А		100 Гц
Режим работы спектрометра «Гранд-Павлин»				
Тип пламени		Поток ацетилена, л/мин		Поток воздуха, л/мин
Воздушно-ацетиленовое		0.6		4

Таблица 5

Рекомендуемые стандартные образцы, используемые при поверке

Table 5

Recommended certified reference materials for use in verification tests

Модификация спектрометра	Рекомендуемый стандартный образец
Гранд-Поток	ГСО 10777-2016
Гранд-ААС	ГСО 7877-2000 (свинец), ГСО 7836-2000 (медь), ГСО 7875-2000 (марганец), ГСО 7834-2000 (хром)
Гранд-СВЧ, Гранд-ИСП	ГСО 7780-2000 (литий), ГСО 7765-2000, ГСО 7773-2000 (кадмий), ГСО 7784-2000 (кобальт), ГСО 7474-98 (натрий), ГСО 7330-96 (многоэлементный КС-1)
Гранд-Эксперт и Гранд-Фаворит	ГСО 10504-2014
Гранд-Глобула, Гранд-Кристалл, Гранд-Экспресс	ГСО 10777-2016
Гранд-Павлин	ГСО 7474-98

Примечание: допускается использование других ГСО, не входящих в перечень, но обеспечивающих определение МХ с требуемой точностью

ЛИТЕРАТУРА

1. Атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения для одновременного многоэлементного анализа / В.А. Лабусов [и др.] // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22, № 4. С. 451-457.
2. High-resolution continuum-source electrothermal atomic absorption spectrometer for simultaneous multi-element determination in the spectral range of 190–780 nm / Labusov V.A. [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2019. V. 34. P. 1005-1010.
3. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // *Ж. аналит. химии*. 2012. Т. 67, № 7. С. 697-707.
4. Метрологическое обеспечение комплексов приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализаторами МАЭС / В.А. Лабусов [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007. Т. 73, № 7. С. 40-46
5. Анализаторы многоканальные атомно-эмиссионных спектров МАЭС. [Электронный ресурс]: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/323875> / Сайт Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений (дата обращения: 20.09.2024).
6. Комплексы атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС. [Электронный ресурс]: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/341548> / Сайт Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений (дата обращения: 20.09.2024).
7. Письмо ВНИИОФИ [Электронный ресурс]: <https://www.vmk.ru/support/poverka/index.html> / Сайт предприятия «ВМК-Оптоэлектроника» (дата обращения: 20.09.2024).
8. 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.
9. Спектрометры оптические Гранд. [Электронный ресурс]: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/1408879> Сайт Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений (дата обращения: 20.09.2024).
10. Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» / В.Г. Гаранин [и др.] // «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». 2022. Т. 88, № 1, ч. II. С. 5-14.
11. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Этапы развития дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в приложении к анализу твердых геологических образцов // *Аналитика и контроль*. 2021. Т. 25, № 4. С. 280-296.
12. Благородные металлы в образцах черных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь) по данным метода сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии / И.Е. Васильева [и др.] // *Геология и геофизика*. 2018. Т. 59, № 8. С. 1238-1253.
13. Определение благородных металлов в геологических пробах четырех золоторудных месторождений Северо-Востока России / И.Е. Васильева [и др.] // *Ж. аналит. химии*. 2018. Т. 73, № 6. С. 433-445.
14. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Comparison of analytical possibilities of scintillation atomic emission spectrometry and automated mineralogy for studying of gold-bearing samples // *Advantage in Materials Science Research*. New-York, Nova Science Publishers Inc., 2016. Ch. 8. P. 255-271.
15. Бокк Д. Н., Лабусов В. А. Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым воз-

- буждением (обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84, № 12. С. 5-19
16. Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н. Атомно-эмиссионные спектрометры с азотной микроволновой плазмой. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2021. 211 с.
17. Расширение рабочего диапазона определения щелочных металлов и кальция методом пламенной фотометрии со спектрометром «Павлин» / И.А. Зарубин [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2021. Т. 25, № 4. С. 326-330.
18. Болдова С.С., Колосов Н.А., Лабусов В.А. Расширение диапазона определения элементов на атомно-абсорбционном спектрометре «Гранд-ААС» с использованием нескольких их линий поглощения // *Аналитика и контроль*. 2021. Т. 25, № 4. С. 318-325.

REFERENCES

1. Labusov V.A., Boldova S.S., Selyunin D.O., Skorobogatov D.N., Saushkin M.S., Zarubin I.A., Bokk D.N., Semenov Z.V., Neklyudov O.A., Vashchenko P.V. [High-resolution atomic absorption spectrometer for the simultaneous multielement analysis]. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2018, vol. 22, no. 4, pp. 451-457. doi:10.15826/analitika.2018.22.4.003 (in Russian).
2. Labusov V.A., Boldova S.S., Selyunin D.O., Semenov Z.V., Vashchenko P.V., Babin S.A. High-resolution continuum-source electrothermal atomic absorption spectrometer for simultaneous multi-element determination in the spectral range of 190–780 nm. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019, vol. 34, pp. 1005-1010.
3. Labusov V.A., Garaniin V.G., Shelpakova I.R. Multichannel analyzers of atomic emission spectra: Current state and analytical potentials. *J. Anal. Chem.*, 2012, vol. 67, pp. 632-641. doi:10.1134/S1061934812070040
4. Labusov V.A., Kaidalov S.A., Shcherbakova O.I., Kosherov V.V. [Metrological support of instrument complexes for atomic emission spectral analysis with MAES analyzers]. *Zavodskaya laboratoriia. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2007, vol. 73, no.7 S, pp. 40-46 (in Russian).
5. *Sait Federal'nogo informatsionnogo fonda po obespecheniiu edinstva izmerenii [Website of the Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements]*. Available at: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/323875> / (accessed 20 September 2024) (in Russian).
6. *Sait Federal'nogo informatsionnogo fonda po obespecheniiu edinstva izmerenii [Website of the Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements]*. Available at: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/341548> / (accessed 20 September 2024) (in Russian).
7. *Sait predpriiatiia «VMK-Optoelektronika» [VMK-Optoelektronika website]*. Available at: <https://www.vmk.ru/support/poverka/index.html> (accessed 20 September 2024) (In Russian).
8. Labusov V.A., Behterev A.V., Garaniin 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. doi:10.15826/analitika.2021.25.4.002 (in Russian).
9. *Sait Federal'nogo informatsionnogo fonda po obespecheniiu edinstva izmerenii [Website of the Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements]*. Available at: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/1408879> (accessed 20 September 2024) (in Russian).
10. Garaniin V.G., Neklyudov O.A., Petrochenko D.V., Semenov Z.V., Vashchenko P.V. [«Atom» software for atomic spectral analysis]. *Zavodskaya laboratoriia. Diagnostika materialov*

- [*Industrial laboratory. Diagnostics of materials*], 2022, vol. 88, no. 1-II, pp. 5-14. doi:10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-5-14 (in Russian).
11. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. [Stages of arc atomic emission spectrometry development as applied to the solid geological samples' analysis]. *Analitika i kontrol'* [*Analytics and Control*], 2021, vol. 25, no. 4, pp. 280-295. doi:10.15826/analitika.2021.25.4.007 (in Russian).
12. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Goryacheva E.M., Sotskaya O.T., Labusov V.A., Neklyudov O.A., A Dzyuba A.A. [Noble metals in black shales of the Sukhoi Log gold deposit (East Siberia): evidence from scintillation arc atomic-emission spectrometry]. *Geologiya i geofizika* [*Geology and Geophysics*], 2018, vol. 59, no. 8, pp. 1238-1253. doi:10.1016/j.rgg.2018.07.019 (in Russian).
13. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Goryacheva E.M., Sotskaya O.T., Labusov V.A., Neklyudov O.A., Dzyuba A.A. [Determination of Precious Metals in Geological Samples from Four Gold Ore Deposits of the North-East of Russia]. *Zh. analit. khimii* [*J. Analyt. Chem.*], 2018, vol. 73, no. 6, pp. 443-445. doi:10.1134/S1061934818040123 (in Russian).
14. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Comparison of analytical possibilities of scintillation atomic emission spectrometry and automated mineralogy for studying of gold-bearing samples. *Advantage in Materials Science Research*. New-York, Nova Science Publishers Inc., 2016. Ch. 8, pp. 255-271.
15. Bock, D.N., Labusov, V.A. Determination of Nonmetallic Inclusions in Metal Alloys by the Method of Spark Atomic Emission Spectroscopy (Review). *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [*Industrial laboratory. Diagnostics of Materials*], 2018, vol. 84, no. 12, pp. 5-19. doi:10.1134/S0020168519140012 (in Russian).
16. Pelipasov O.V., Labusov V.A., Putmakov A.N. *Atomno-emissionnyye spektrometry s azotnoy mikrovolnovoy plazmoy* [Atomic emission spectrometers with nitrogen microwave plasma]. Novosibirsk, Publishing house of NSTU, 2021. 211 p. <http://www.vmk.ru/publications.html> (in Russian).
17. Zarubin I.A., Putmakov A.N., Lukina E.A., Selunin D.O., Burumov I.D. [Extending the working range for the flame photometric determination of alkali metals and calcium using the PAVLIN spectrometer]. *Analitika i kontrol'* [*Analytics and Control*], 2021, vol. 25, no. 4, pp. 326-330. doi: 10.15826/analitika.2021.25.4.003 (in Russian).
18. Boldova S.S., Kolosov N.A., Labusov V.A. [Expanding the range of determination of elements on the Grand-AAS atomic absorption spectrometer using several of their absorption lines]. *Analitika i kontrol'* [*Analytics and Control*], 2021, vol. 25, no. 4, pp. 318-325. doi: 10.15826/analitika.2021.25.4.010 (in Russian).