

СОВРЕМЕННЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ГЕОЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И ВУЛКАНОЛОГИИ: НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ, ПРИБОРЫ

А.Н. Путьмаков^{1,2}, Г.Н. Аношин^{3,4}

¹Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, ²ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г.Новосибирск, putmakov@vmk.ru

³Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, ⁴Новосибирский Государственный университет, г. Новосибирск, anosh@uiggm.nsc.ru

Современный атомно-эмиссионный спектральный анализ, как непрерывно развивающаяся область аналитической химии, является мощным инструментом для определения элементного состава вещества. Из всех наук о Земле геохимия в наибольшей степени связана с аналитической химией. Определение состава горных пород, минералов, руд – основное средство решения геохимических проблем и задач, связанных с выявлением закономерностей распределения и миграции химических элементов в природе. Характерно в этом отношении высказывание В.И. Вернадского [Вернадский, 1954]: “Перед минералогами и геохимиками стоит и более общая задача упрощения и уточнения количественного химического анализа. Ясным становится, что для решения важнейших вопросов этих отраслей науки обычный химический анализ является орудием по своей громоздкости и трудности столько же мало совершенным, каким является иероглифическое письмо или клинопись по сравнению со звуковым или буквенным написанием. Он должен быть заменен более совершенной формой. Таким решением, по-видимому, может являться развитие *спектрального количественного анализа*”. Это высказывание актуально и в настоящее время. С развитием геохимических, в том числе и собственно *вулканологических* исследований, основная задача аналитиков сводится к разработке методик спектрального анализа, обеспечивающих высокую производительность и требуемую точность при одновременном определении содержания большого числа элементов в пробах переменного состава. При геохимических исследованиях анализируемый материал отличается большим разнообразием и о составе исследуемых проб часто не имеется никаких предварительных данных. В этом случае особенно эффективно применение прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа, который по богатству и надежности одновременно получаемой информации не уступает многим современным методам. По высказыванию Вернадского: «Спектральный анализ впервые доказал единство состава Вселенной» [Вернадский, 1954].

Развитие приборной базы атомно-эмиссионного анализа, применение новых источников возбуждения спектров и внедрение компьютеризации всего процесса анализа и обработки результатов исследования позволяет быстро и надежно решить большинство задач, поставленных перед аналитиками и геохимиками, в частности, специфических задач вулканологии. Исследования, которые были начаты в начале девяностых годов прошлого века, проходили в тесном сотрудничестве коллектива «ВМК-Оптоэлектроника» и лаборатории *аналитической геохимии* ОИГГМ СО РАН. В то время этот молодой и амбициозный коллектив ВМК «Оптоэлектроника» был небольшим, но достаточно активным, а в настоящее время, по выражению лидера аналитической химии России академика РАН Ю.А. Золотова (2009), он является одной из ведущих фирм в области спектрального анализа в нашей стране.

После развала СССР на постсоветском пространстве осталось большое количество атомно-эмиссионных спектрометров отечественного и импортного производства, у которых, в первую очередь, устарела морально и физически система регистрации спектров, которая в квантометрах была построена на базе фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), а в спектрографах – на фотопластинках. Замена системы регистрации этих приборов на современную позволила продлить жизнь спектрометров, превратив их в современное аналитическое оборудование. В качестве приемника оптического излучения нами была выбрана кремниевая многоэлементная линейка фотодиодов. Линейки фотодиодов имеют высокую квантовую чувствительность, соизмеримую с ФЭУ, но, в отличие от ФЭУ, дают возможность регистрировать протяженные участки спектра с хорошим спектральным разрешением, регистрировать фон спектра одновременно с линией аналита, анализировать форму линии. Кроме того, фотодиодные линейки

более надежны в работе и имеют значительно больший срок службы по сравнению с ФЭУ. Все это означает преимущество фотодиода, как детектора при проведении атомно-эмиссионного спектрального анализа, по сравнению с ФЭУ.

Нами была разработана топология и технология производства кристаллов фотодиодных линеек с 2580 фотодиодов на кристалле, обладающих:

- встроенными усилителями выходных сигналов фотоячеек,
- размер фотодиода 12Ч1000мкм,
- высокой чувствительностью в ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра.

В специально созданном цехе - «чистой комнате» - мы освоили технологию гибридной сборки кристаллов посредством полиамидных шлейфов. Обладание технологией гибридной сборки позволило размещать кристаллы на заданной криволинейной поверхности с минимальными технологическими зазорами. Были разработаны и изготовлены фотоприёмные кассеты с различным количеством кристаллов фотодиодных линеек для модернизации большинства популярных спектрометров. Название этого прибора - анализатор многоканальный атомно-эмиссионных спектров (**анализатор МАЭС**). Прибор МАЭС зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 21013-01 (сертификат RU.C.27.003A.N 9760). МАЭС преобразует полученные оптические сигналы и передает их для дальнейшей обработки в ЭВМ, а программное обеспечение «АТОМ» обеспечивает весь комплекс действий, необходимых для регистрации и расшифровки спектров, построения градуировочных зависимостей, расчету статистических параметров, сохранению и визуализации результатов анализов. Фактически программа «АТОМ» автоматически выполняет всю те операции и расчеты, которые раньше вручную выполняли инженер-методист и лаборант. Таким способом было модернизировано на территории бывшего СССР около 400 спектрометров, что позволило продлить жизнь дорогостоящего аналитического оборудования, а также понизить пределы обнаружения и повысить точность результатов анализа по многим элементам.

Правильность и точность спектрального анализа в значительной степени зависит от источника излучения, в котором, собственно, анализируемая проба должна высветить характеристическое излучение соответствующее присутствующим элементам в пробе, а интенсивность спектральных линий должна быть пропорциональна количеству атомов в пробе. Для целей геохимии и экологических исследований интерес вызывают установки, позволяющие проводить элементный анализ непосредственно в твердой фазе. Современные приборы, использующие индуктивно - связанную плазму (ICP): для эмиссионной спектрометрии ICP-AES и для масс-спектрометрии ICP-MS, предназначены для анализа растворов и имеют существенные ограничения по концентрации примесей, да и растворение геологических проб достаточно трудоемкий и сложный процесс из-за широкого разнообразия состава и большого количества анализируемых элементов, которые интересуют геохимиков. Однако приборы на основе ICP, позволяющие анализировать конденсированную фазу, пока не нашли широкого применения. В спектральном анализе для этих целей используются традиционная дуга постоянного или переменного тока.

Метод просыпки-вдувания порошковых проб в горизонтальную дугу переменного тока 20-30А является одним из перспективных и относительно хорошо изученных методов атомно-эмиссионного анализа. Разработка метода спектрального анализа с вдуванием порошков в дуговой разряд имела цель создания способа анализа, при котором можно было бы непрерывно и равномерно с определенной скоростью вводить вещество малыми, полностью испаряющимися порциями, в стабильную во времени и пространстве плазму с постоянным составом и температурой. Как считает один из основных разработчиков этого метода А.К. Русанов (1971), целесообразность метода вдувания порошков подтверждена многолетней практикой, особенно в геологии при анализе разнообразных по составу проб горных пород, минералов и руд. Отличительной особенностью данного метода является его высокая производительность и относительно низкая себестоимость элементопределений. Возможность проводить до 500 анализов проб за смену, что позволяет выполнять 50-100 тысяч анализов в год силами 2-3 сотрудников. Уже пять лет «ВМК-Оптоэлектроника» производит высокоавтоматизированный комплекс оборудования «Гранд-Поток» для проведения спектральных анализов по методу просыпки. Кроме типовых методик, на комплексе «Гранд-Поток» можно реализовать ряд

специальных, ориентированных на достижение низких пределов обнаружения определенных элементов методик, в частности золота. Давно известный метод, т.н. называемый сцинтилляционный анализ, нами был усовершенствован на новой элементной базе, что позволяет существенно снизить пределы обнаружения за счет временной развертки в ходе регистрации спектров и записи сигналов от отдельных частиц золота и других элементов в дисперсных пробах [Заякина, 2009]. Для эффективного возбуждения проб разработана фирмой серия новых универсальных полупроводниковых генераторов электрической дуги и искры **Везувий** и **Шаровая молния**, что существенно расширило возможности метода. Эти генераторы имеют малые габариты, величина генерируемых токов не зависит от изменений питающего напряжения, размера аналитического зазора и от типа анализируемого материала при постоянном токе до 40А и прерывистом до 250А. Также нами создана новая модель двухструйного *дугового плазмотрона*, в котором анализируемая проба в виде порошка вдвигается потоком аргона в стабилизированную дугу постоянного тока величиной до 100А.

Анализ объектов окружающей среды непосредственно на месте отбора проб приобретает все большую необходимость, поскольку постоянно приходится считаться с физико-химическим изменением фазового состояния отобранных проб. Геохимические поиски месторождений полезных ископаемых и геохимическое картирование с применением передвижных аналитико-геохимических лабораторий, при использовании спутниковой навигации и компьютерной связи с большими аналитическими центрами, сулят радужные перспективы в будущем. На Рис.1 представлен комплекс для атомно-эмиссионного анализа **Экспресс**, который мы предлагаем для оснащения передвижных лабораторий. В него входит малогабаритный, для данного класса спектральных приборов, светосильный спектрометр высокого разрешения со встроенной экспертной системой «Атом». Комплекс может комплектоваться различными источниками возбуждения спектров, в зависимости от поставленной аналитической задачи. Прибор может разместиться на площади два квадратных метра, имеет вес, вместе со столом и креслом, не более 100кг и может быть размещен в салоне микроавтобуса или специальном автоприцепе.



Рис. 1. Компактная передвижная установка для метода просыпки-вдувания.

Высокая чувствительность фотодиодов и использование последних достижений в оптическом приборостроении (новые оптические схемы, неклассические светосильные дифракционные решетки, цилиндрические линзы длиной до 300мм, световоды с малыми потерями в широком спектральном диапазоне), успехов в микроэлектронике (аналого-цифровые преобразователи АЦП способные измерять за 1мкс с динамическим диапазоном 65000, передача данных в ЭВМ со скоростью 1 Гигабит в секунду), использование новых материалов и технологий (лазерная и гидроабразивная резка, станки с ЧПУ и многое другое), позволили расширить возможности метода и создать ряд вариантов спектральных комплексов с различными источниками возбуждения спектра. Тем не менее, сегодня из огромного потока данных получаемых при регистрации спектра, используется только незначительная часть информации об атомном составе,

а молекулярный и изотопный спектр пробы не анализируются. Расшифровка всей информации в спектре позволит получить более полную информацию об исследуемых материалах. Так анализ метеоритов, грунтов с других планет, продуктов вулканической деятельности может дать больше информации о строении вселенной и приблизиться к раскрытию многих тайн мироздания.

Список литературы

Вернадский В.И. Избранные сочинения, т. I..М.: Изд-во АН СССР ,1954, С.486.

Заякина С.Б., Лабусов В.А., Аношин Г.Н., Путьмаков А.Н. Патент РФ №2357233 от 27мая 2009г. Способ одновременного определения распределения частиц по массе в дисперсной пробе и концентрации элементов в частице пробы.

Заякина С. Б., Аношин Г.Н., Лабусов В.А., Веряскин А.Ф. Исследование геохимических объектов на новой универсальной установке при одновременном применении двух способов регистрации эмиссионного спектра: сцинтилляционного и интегрального // Заводская лаборатория. Спец. выпуск, 2008, С. 100-106.