Министерство образования и науки РФ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Омский государственный технический университет»

Факультет: «Радиотехнический»

Кафедра: «Физика»

КУРСОВАЯ РАБОТА

По дисциплине: «Физические основы современных методов исследования материалов»

На тему: «Спектральные методы атомного и молекулярного анализа вещества»

Пояснительная записка

Шифр проекта:«КР-2068998-22.04.01-011-14-00.00.00-ПЗ»

Студентки: Колягиной Натальи Игоревне

Курс 1, группа: МТМм-161

Направление:22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Руководитель: доцент, к.т.н.

Рогачев Евгений Анатольевич

Выполнил _____

К защите 25.05.17 _____

Работазащищена с оценкой отлично

_____ / А.И. Блесман

к.т.н. Директор НОРЦ Нанотехнологий

_____ / А.А. Теплоухов

к.т.н. Гл. энергетик ООО НПО «Мостовик»

Омск 2017

Министерство образования и науки РФ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Омский государственный технический университет»

Факультет: Радиотехнический

Кафедра: Физика

Дисциплина: Физические основы современных методов исследования материалов

ЗАДАНИЕ

на выполнение курсовой работы

Студенту: Колягиной Наталье Игоревне Группа МТМм-161

Направление (специальность) 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Тема работы Спектральные методы атомного и молекулярного анализа вещества

Срок сдачи работы на кафедру « 11 » мая 2017 г.

Исходные данные к работе: экспериментальные данные, полученные с помощью выбранной методики.

Содержание пояснительной записки (перечень подлежащих разработке вопросов): Общие принципы и понятия спектральных методов атомного и молекулярного анализа; физические основы спектрального анализа; виды спектрального анализа и спектральных приборов; качественная интерпретация результатов; анализ ГСО при помощи аппаратно – программного комплекса СПАС-02

Перечень графического материала с указанием основных чертежей и (или) иллюстративного материала: нет

Методическая литература и иные информационные источники:

1. Дробышев А.И., Основы атомного спектрального анализа, М., 1997.

2. Зайдель А.Н., Основы спектрального анализа, М., 1965.

3. Барсуков В.И., Атомный спектральный анализ, М., 2005.

4. Вайнфорднер Дж. Спектроскопические методы определения следов элементов: Пер. с англ. М.: Мир. 1979.

5. Беллами Л., Применение спектроскопии в химии, пер. с англ., М., 1959

6. Беллами Л., Инфракрасные спектры сложных молекул, пер. с англ., М., 1963.

7. Руководство по эксплуатации СПАС.002.00.000.06 РЭ, 2007.

8. Спектрометр эмиссионный «СПАС-02», 2007.

9. ГОСТ 18175 – 78 «Бронзы безоловянные, обрабатываемые давлением»

10. ГОСТ 20068.2 – 79 «Метод спектрального анализа по металлическим стандартным образцам с фотоэлектрической регистрацией спектра».

11. Кузяков Ю.Я., Семененко К.А., Зо-ров Н.Б., Методы спектрального анализа, М., 1990.

Дата выдачи задания « 09 » февраля 2017г.

Руководитель_____ Е.А. Рогачев

Зав. Кафедрой_____ А.И. Блесман

Задание приняла к

исполнению студент _____ « 09 » февраля 2017г.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 5
1. Физические основы атомного спектрального анализа 7
1.1. Физические методы анализа, основанные на регистрации электромагнитного излучения 7
1.2. Природа атомных спектров 8
1.3. Процессы возбуждения эмиссионного атомного спектра 11
2. Атомно-эмиссионный спектральный анализ 13
2.1. Спектрографический анализ 14
2.1.1. Качественный анализ 15
2.1.2. Полуколичественный анализ 16
2.1.3. Количественный анализ 18
2.2. Визуальный спектральный анализ 20
2.3. Спектральный анализ с фотоэлектрической регистрацией спектра 21
2.4. Атомно – абсорбционный спектральный анализ. 24
2.5. Атомно – флуоресцентный спектральный анализ 25
3. Рекалибровка аппаратно – программного комплекса СПАС-02 27
3.1. Описание прибора. 27
3.2. Конструкция спектрометра 30
3.3. Устройство и работа составных частей спектрометра 32
3.4. Выбор государственных стандартных образцов 34
3.5. Снятие спектров государственных стандартных образцов 36
3.6. Рекалибровка прибора СПАС-02 38
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 42
Список литературы 43

ВВЕДЕНИЕ

Среди различных аналитических (химических, физико-химических и др.) методов изучения химического состава вещества спектральный анализ является одним из самых быстро развивающихся и применяющихся на практике методов анализа.

Круг проблем, которые решаются методами спектрального анализа, весьма обширен: анализ особо чистых веществ, бездефектный контроль готовых изделий, экспресс-анализ металлургического литья, разведка рудных месторождений, анализ лунного грунта и состава звездного вещества, контроль промышленных и бытовых сточных вод, загрязнения воздушного бассейна и воздушной среды производственных помещений и т.д. В соответствии с этим методы спектрального анализа берут себе на вооружение специалисты самых различных областей знаний: металлурги, химики, биологи, астрономы, работники сельского хозяйства и медицины, физики и др.

Одним из главных достоинств спектрального анализа является его непревзойденно высокая скорость. С помощью простейшего переносного стилоскопа. достаточно быстро можно провести маркировочный анализ для контроля химического состава поступающего сырья и материалов.

Основными преимуществами спектроскопии перед другими методами анализа являются:

1) высокая чувствительность (10^{-5}…10^{-7} %) - практически чувствительность спектрального анализа всегда выше чувствительности весового химического анализа;

2) достаточно хорошая точность (3…5 %) - при малых концентрациях точность спектрального анализа превосходит точность химического анализа и может несколько уступать ему при больших концентрациях;

3) многокомпонентность - методами спектрального анализа возможно одновременное определение 20 и более элементов, в то время как при химическом анализе возможно только раздельное определение каждого элемента, для чего требуется проведение отдельных специфических реакций;

4) контроль изделий без их разрушений - спектроскопия остается единственным доступным методом анализа крупногабаритных изделий и предметов, не допускающих повреждения их поверхностей;

5) требование малого количества анализируемого образца - во многих случаях для проведения спектрального анализа достаточно сотых долей грамма исследуемого вещества;

6) универсальность - практически одни и те же методы спектрального анализа пригодны для определения различных элементов и в самых разнообразных объектах - от природного сырья до живой клетки;

7) документальность - при фотографическом варианте метода (получение фотопластинки) или при фотоэлектрической регистрации (лента самописца или распечатка) результаты анализа могут храниться длительное время и быть документом, по которому можно многократно произвести проверку правильности и точности анализа.

Наконец, имеется область исследований, не доступная до настоящего времени никаким другим методам анализа, кроме спектрального. Речь идет об изучении состава небесных тел и межзвездного вещества.

1. Физические основы атомного спектрального анализа

Атомный спектральный анализ характеризуется как метод аналитической химии, основанный на регистрации электромагнитного излучения, испускаемого или поглощаемого атомами пробы в результате изменения конфигурации (или энергетического состояния) их внешних электронных оболочек. Таким образом, аналитическим сигналом является электромагнитная энергия в оптическом диапазоне длин волн. Для того чтобы иметь представление о месте, которое занимает оптический атомный спектральный анализ (обычно его называют просто — спектральный анализ) среди других спектральных методов анализа, рассмотрим все известные виды электромагнитного излучения и соответствующие им физические методы анализа.

1.1. Физические методы анализа, основанные на регистрации электромагнитного излучения

Шкала длин волн электромагнитного излучения включает шесть основных диапазонов [7]., каждый из которых имеет свое название (**Рис. 0.**).

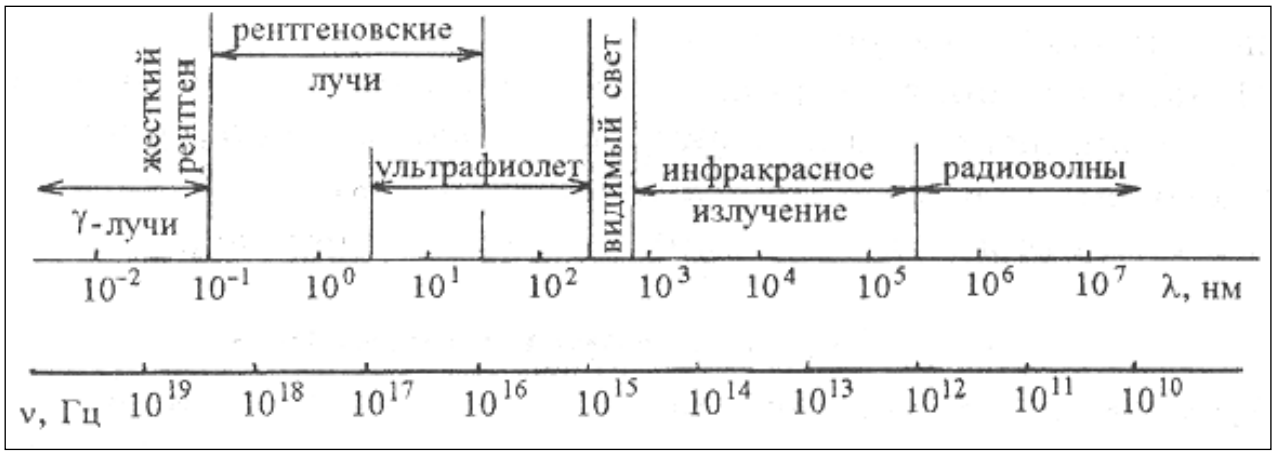


Рис. 0. Шкала длин волн электромагнитного излучения

Диапазон электромагнитного излучения с длинами волн менее 0,1 нм занимают γ-лучи и жесткое рентгеновское излучение. Источником γ-излучения являются ядра атомов, а методы анализа, основанные на его регистрации, носят название ядерно-физических методов анализа..

Длины волн рентгеновских лучей, испускаемых при перестройке внутренних электронных оболочек атомов, находятся в интервале от 0,1 до 50 нм.

Эта область электромагнитного излучения используется в качестве регистрируемого аналитического сигнала в методах рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализов.

Область ультрафиолетового излучения частично перекрывается с областью рентгеновского излучения. Однако природа УФ-излучения так же, как и природа видимого и коротковолнового края инфракрасного излучения, определяется энергетическими переходами внешних электронов, т.е. валентных электронов, в атомах. С электромагнитным излучением именно этих трех диапазонов длин волн и имеет дело оптический атомный спектральный анализ (50-1000нм). В этот же диапазон длин волн попадает излучение молекул при переходах из одного электронного состояния в другое. Следует отметить, что видимый глазом свет занимает небольшой интервал длин волн (390-780нм) в области оптического излучения.

Инфракрасный диапазон относится к излучению и поглощению электромагнитной энергии молекулами при переходе с одного энергетического уровня колебательной или вращательной структуры на другой в одном и том же электронном состоянии молекулы. Эта область спектра является рабочей для метода молекулярной спектроскопии.

И, наконец, область радиоволн используется в резонансных методах аналитической химии, таких, как метод ядерного магнитного резонанса, метод электронного парамагнитного резонанса и метод ядерного квадрупольного резонанса.

1.2. Природа атомных спектров

Излучение и поглощение света атомами происходит в результате их перехода из одного энергетического состояния в другое. Энергетические состояния атомов, с точки зрения оптического излучения, определяются энергией связи валентного электрона с атомным остовом и характеризуются набором квантовых чисел. Для примера рассмотрим один из наиболее простых случаев — систему энергетических уровней атома щелочного металла

Na, имеющего один валентный электрон (**Рис. 1**). Каждое энергетическое состояние этого электрона в атоме изображено на рисунке горизонтальной линией, обозначающей соответствующий энергетический уровень, и характеризуется тремя квантовыми числами— *n*,*l*,*j*.[8]

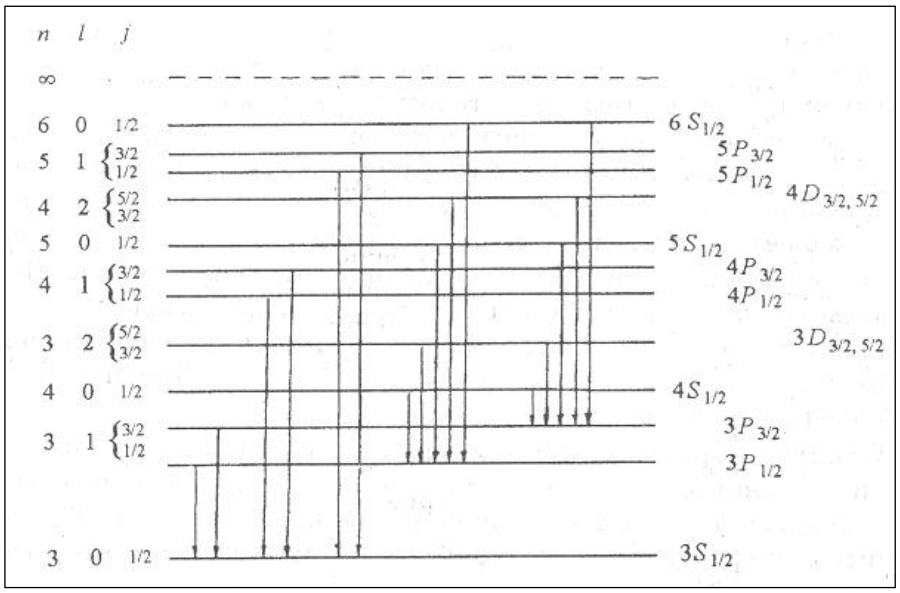


Рис. 1. Схема энергетических уровней атома Na и разрешенные переходы между ними

Главное квантовое число *n* для Na может принимать целочисленные значения, начиная с 3, т.е. 3, 4, 5, ... , поскольку натрий находится в третьем периоде таблицы элементов Д. И. Менделеева и поэтому две первые электронные оболочки атома Na полностью заполнены. Таким образом, наименьшее главное квантовое число, соответствующее нижнему (основному) состоянию атома, равно номеру периода, в котором находится рассматриваемый элемент. Для атома водорода, например, основное состояние характеризуется главным квантовым числом 1, а для свинца — 6.

Орбитальное квантовое число *l* при заданном n может принимать значения 0, 1, 2, ... ,(*n*—1). Оно характеризует орбитальный момент количества движения внешнего электрона.

Квантовое число *j* характеризует полный момент количества движения валентного электрона, включая его собственный момент количества движения, который, в свою очередь, характеризуется квантовым числом $s = \pm 1/2$. Таким образом, *j* может принимать при заданном *l* два значения: l+1/2 и l-1/2.

Верхний уровень ($n = \infty$), обозначенный на **Рис. 1** штриховой линией, соответствует уровню ионизации атома. Очевидно, что этот уровень является границей, ниже которой энергия связи электрона с атомным остовом может принимать лишь дискретные, строго определенные квантованные значения, а выше (эта область называется континуумом) электрон оказывается оторванным от атомного остова и его энергия не квантуется, т. е. может принимать любые значения. Справа от уровней приведены общепринятые обозначения состояний атома. Первая цифра указывает главное квантовое число, буквы *S*, *P*, *D*, *F* (дальше по латинскому алфавиту) — соответствующие значения орбитального квантового числа: $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$. Дробное число у буквы равно полному моменту *j*.

Следует обратить внимание на то, что последовательность расположения энергетических уровней снизу вверх не всегда соответствует увеличению главного квантового числа. Так, например, энергетическое состояние $4S_{1/2}$ находится ниже состояний $3D_{3/2}$ и $3D_{5/2}$, которые обозначены на **Рис. 1** одним уровнем, так как различие между ними ничтожно мало. Однако нетрудно обнаружить аналогию в последовательности расположения снизу вверх *S*-, *P*-, *D*-уровней с последовательностью заполнения электронных оболочек атомов элементов в третьем, четвертом и пятом периодах системы элементов Д. И. Менделеева.

Стрелками на рисунке обозначены возможные переходы между уровнями, соответствующие изменению энергетических состояний атома Na, ведущие к испусканию (эмиссии) фотонов. Энергия эмитированных фотонов при этом равна разности энергий ΔE соответствующих состояний, а частота электромагнитного излучения определяется выражением $v = \Delta E/h$, где h — постоянная Планка. На схеме приведены возможные переходы из возбужденных состояний атома Na на уровни 3*S* и 3*P*. Как видно, не все вышележащие уровни соединены с уровнями 3*S* и 3*P* «переходными» стрелками. Это обусловлено тем, что энергетические переходы могут происходить только при выполнении так называемых правил отбора: квантовое число *l* при пере-

ходе может меняться лишь на $\Delta l = \pm 1$, а квантовое число j — на $\Delta j = 0, \pm 1$, кроме случая $j_k = 0 \rightarrow j_i = 0$; в противном случае переход носит название «запрещенного». Эти же правила отбора должны выполняться и при поглощении атомом энергии, т. е. при переходах из нижележащих в более высокорасположенные энергетические состояния.

1.3. Процессы возбуждения эмиссионного атомного спектра

Под возбуждением атомного эмиссионного спектра понимают такие процессы взаимодействия атомных частиц между собой или с элементарными частицами (электронами и фотонами), которые приводят к переходам атомов из основного (для Na это $3S_{1/2}$) состояния, энергия которого принимается за ноль, в возбужденное, т. е. в более высокоэнергетическое состояние. При этом разность энергий возбужденного и основного состояний носит название энергии возбуждения.

В атомном спектральном анализе для возбуждения спектра применяются различные источники света. Общим для всех источников света является наличие в них плазмы, температура которой, а значит, и кинетическая энергия частиц в ней достаточна для перевода атома в возбужденное состояние. Большинство используемых для спектрального анализа источников света имеют температуру плазмы приблизительно от 2000 К в низкотемпературных пламенях до 10 000-15 000 К в высоковольтной конденсированной искре.

Одним из наиболее вероятных процессов, происходящих в плазме источника света и переводящих атом из основного в какое-либо возбужденное состояние, является неупругое соударение атомов с быстрыми электронами. При этом часть кинетической энергии электрона, равная по величине энергии возбуждения, передается атому A, и он переходит в возбужденное состояние A^*:

$$A + e^-(W_1) \rightarrow A^* + e^-(W_2), \qquad (1)$$

где, W_1, W_2 — кинетическая энергия электрона до и после столкновения с атомом, причем разность W_1 — W_2 равна энергии возбуждения атома.[1]

Столкновения, при которых кинетическая энергия одной из взаимодействующих частиц переходит в потенциальную энергию (энергию возбужденного атома) другой частицы, носят название ударов первого рода. Аналогично может происходить возбуждение атомов и при неупругих соударениях первого рода с другими атомами или ионами, имеющими достаточную кинетическую энергию для перевода атома из нормального в возбужденное состояние.

Поскольку в плазме могут присутствовать различные атомы и молекулы в возбужденном состоянии M^*, то при соударении с ними атомы A, находящиеся в основном состоянии, могут быть также переведены в возбуждающее состояние:

$$M^* + A \rightarrow M + A^*. \qquad (2)$$

При этом частица M испытывает безизлучательный переход из возбужденного состояния в основное. Такое взаимодействие частиц называется ударом второго рода. Вероятность протекания такого процесса тем больше, чем ближе друг к другу значения энергий возбуждения частиц M и A.

Перевод атома из основного в возбужденное состояние может происходить и при взаимодействии его с фотоном, энергия которого равна энергии возбуждения атома. Такое взаимодействие носит название резонансного поглощения света и происходит по схеме

$$A + h\nu \rightarrow A^*. \qquad (3)$$

Необходимо отметить, что в плазме любого источника света наряду с возбуждением и излучением спектральных линий, т. е. наряду с излучением линейчатого спектра, происходит возбуждение и излучение молекулярного и сплошного спектров. Возбуждение электронных состояний молекул происходит аналогично возбуждению атомов. Возбуждение и излучение сплошного спектра главным образом обусловлено так называемыми свободно-свободными и свободно-связанными взаимодействиями ионов с электронами.

При пролете вблизи положительного иона электрон попадает в зону его электрического поля и изменяет траекторию своего движения. При этом су-

ществует вероятность того, что при изменении направления движения изменится и скорость движения электрона, т. е. изменится и его кинетическая энергия. Если кинетическая энергия электрона уменьшится на ΔW, то при неупругом характере взаимодействия будет эмитирован фотон, соответствующий частоте электромагнитного излучения $v = \Delta W/h$. Поскольку величина ΔW в данном случае не квантована и, следовательно, может принимать любые значения, то и частота может принимать любые значения. Схема взаимодействия выглядит так:

$$A^{+} + e^{-}(W_1) \rightarrow A^{+} + e^{-}(W_2) + hv, \qquad (4)$$

где, $hv = W_1 - W_2$

При свободно-связанном взаимодействии электрона с ионом происходит рекомбинация двух заряженных частиц с излучением кванта света:

$$A^{+} + e^{-} \rightarrow A + hv. \qquad (5)$$

Поскольку величина кинетической энергии электрона может иметь произвольное значение, то и в этом случае частота излучения может принимать различные неквантованные значения.

Для атомно-эмиссионного спектрального анализа сплошной спектр всегда является фоном, на котором расположены излучаемые атомами спектральные линии определяемых элементов. Поэтому он является помехой, приводящей в ряде случаев к снижению и точности, и чувствительности спектральных определений.

2. Атомно-эмиссионный спектральный анализ

Атомно-эмиссионный спектральный анализ является наиболее широко применяемым методом определения содержаний элементов в самых разнообразных природных и искусственных материалах. С его помощью можно анализировать твердые, жидкие и газообразные вещества практически на все химические элементы, начиная со щелочноземельных металлов и кончая инертными газами. Многоэлементность метода, а также достаточно низкие пределы обнаружения элементов в сочетании с относительно низкой себестоимостью анализа и простотой его выполнения ставят его в разряд крайне необходимых для любой аналитической лаборатории, претендующей на выполнение широкого круга аналитических работ.

Эмиссионный спектр пробы, возбуждаемый в источнике света, регистрируется с помощью спектрографа, спектроскопа или спектрометра (монохроматор или полихроматор). В связи с этим все способы проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа можно разделить на три группы: спектрографические, визуальные и спектрометрические (с фотоэлектрической регистрацией спектра). В методическом отношении в каждой из указанных групп имеется своя специфика, связанная со способом регистрации аналитического сигнала и получением информации о наличии и содержании определяемых элементов в анализируемых пробах. Наряду с этим некоторые методические приемы, разработанные для одной группы методов, могут быть успешно применены и для другой группы с несущественными модификациями, учитывающими специфику регистрации спектра.

2.1. Спектрографический анализ

Регистрация атомного спектра излучения пробы на фотопластинке позволяет, как об этом говорилось выше, получить весь большой объем информации об элементном составе анализируемого объекта. При этом весьма часто в задачу анализа не входит извлечение всей информации, содержащейся в сфотографированном спектре. Достаточно иметь сведения, например, о качественном элементном составе пробы или о количественном содержании не-

которых элементов в ней. В соответствии с этим спектрографический анализ подразделяют на два вида: качественный и количественный.

2.1.1. Качественный анализ

При проведении качественного атомно-эмиссионного спектрального анализа можно выделить три типа задач.

1. Общий качественный анализ, позволяющий определить компонентный состав пробы.

2. Частный качественный анализ, с помощью которого устанавливается присутствие или отсутствие одного или нескольких искомых (наперед заданных) элементов в данной пробе.

3. Качественный анализ следов элементов, позволяющий определить наличие в малых концентрациях загрязняющих или примесных элементов в пробе анализируемого материала.

Для выполнения качественного атомно-эмиссионного спектрального анализа чаще всего используют дуговой источник света, в котором возбуждаются резонансные спектральные линии атомов подавляющего большинства элементов периодической таблицы Д. И. Менделеева. В силу того, что спектр излучения дугового разряда достаточно хорошо изучен, опытный спектроаналитик по плотности почернений зарегистрированных на фотопластинке спектральных линий может установить элементный состав анализируемой пробы и сделать ориентировочную оценку содержания отдельных компонентов в ней.

Качественный анализ металлов и сплавов проводят с возбуждением спектра в дуге переменного тока при силе тока 5-10 А. При этом одним из электродов (обычно нижним) служит анализируемый образец, а другой электрод изготавливают из угольного, алюминиевого или медного стержня путем заточки его торца на конус. Если не требуется определять следовые содержания элементов, то для общего качественного анализа металлических проб можно применять, наряду с возбуждением в дуге переменного тока, и искро-

вое возбуждение спектра. В последнем случае в разрядный контур генератора электрического питания низковольтной искры (U = 1 кВ, C = 50 мкФ, L = 100 мкГ) включают сопротивление R ≈ 100 Ом, которое делает разряд затухающим. Спектр такого источника света по характеру излучения спектральных линий близок к дуговому спектру и поэтому более удобен для расшифровки и проведения качественного анализа. При анализе монолитных металлических образцов многоступенчатая съемка не применяется, поскольку очевидно, что полученные при этом спектры будут идентичны. Однако обыскривание образца перед экспозицией спектра все же следует проводить.

Высоковольтная искра (U = 12 кВ, C = 10 мкФ, L = 500 мкГ) также пригодна для общего качественного анализа металлов и сплавов, когда не требуется определять элементы с содержанием менее 10^{-2}%. При этом увеличение индуктивности благоприятно сказывается на обнаружении элементов с низкими энергиями возбуждения.

2.1.2. Полуколичественный анализ

Полуколичественный метод спектрографического анализа включает приемы, с помощью которых не только констатируется наличие в пробе каких-либо элементов, но и приблизительно определяется их содержание. Важной особенностью данного метода является быстрота его проведения, поэтому он используется в основном для решения таких аналитических задач, для которых скорость анализа важнее его точности.

Методические основы и ряд способов проведения полуколичественного анализа были разработаны еще в 20-х-30-х годах, т. е. в период перехода от качественного к количественному спектрографическому анализу. Полуколичественный анализ, являющийся, по сути, разновидностью количественного спектрального анализа, методически основан на субъективном (визуальном) сравнении интенсивностей спектральных линий либо в спектре анализируемой пробы, либо в спектрах анализируемой и эталонных проб.

Метод появления и усиления линий.

Очевидно, что при уменьшении концентрации какого-либо элемента в ряду проб одного и того же макросостава интенсивность спектральных линий элемента в соответствующих спектрах будет уменьшаться при условии неизменности параметров возбуждения и регистрации спектров. Поскольку спектральные линии, принадлежащие определяемому элементу, имеют различную интенсивность, то по мере уменьшения его концентрации более слабые линии будут исчезать в спектре раньше, чем более интенсивные. В результате по отсутствию в спектрах одних и наличию других, более интенсивных, линий данного элемента можно сделать заключение о его концентрации в пробе.

Метод сравнения спектров.

Суть метода сравнения спектров заключается в том, что плотности почернения спектральных линий определяемых элементов в спектре пробы сравнивают с таковыми в спектрах нескольких образцов сравнения, которые содержат эти элементы в различных концентрациях. Для этого на фотопластинку с помощью диафрагмы Гартмана одновременно фотографируют некоторое число спектров анализируемой пробы так, что между этими спектрами остаются горизонтальные неэкспонированные полоски фотоэмульсии с шириной, равной высоте спектральных линий. После передвижения кассеты и изменения положения диафрагмы Гартмана перед входной щелью спектрографа делают съемки спектров нескольких образцов сравнения так, чтобы спектры последних оказались в неэкспонированных полосках фотоэмульсий между спектрами пробы, сфотографированными ранее. Расположенные встык друг под другом спектры образцов сравнения и анализируемого образца позволяют визуально, без проведения измерений, найти два спектра сравнения, в которых почернения аналитической линии определяемого элемента несколько больше ($S_б$) и несколько меньше ($S_М$), чем в анализируемой пробе ($S_{пр}$), т.е. $S_М < S_{пр} < S_б$ На основании этого соотношения делается заключение о концентрации элемента в пробе: $C_м < C_{пр} < C_б$.

Метод сравнения спектров весьма удобен в том случае, когда необходимо получить ответ на вопрос: данный элемент присутствует в анализируемой пробе в концентрации выше или ниже заданной концентрации. Для проведения такого анализа достаточно иметь спектр одного образца сравнения, содержание элемента в котором равно граничной концентрации. Тщательно разработанные методики позволяют проводить определение рассмотренным методом концентрации элемента в пробе с погрешностью 15 - 20%.

Метод ступенчатого ослабления спектральных линий (метод Клера).

Метод ступенчатого ослабления основан на том, что интенсивность спектральных линий, сфотографированных при возбуждении спектра одной анализируемой пробы, уменьшается ступенчато по высоте с помощью специального ослабителя, помещаемого непосредственно перед входной щелью спектрографа. Ослабитель представляет собой кварцевую пластинку с десятью напыленными на ее поверхности полосками платины, отличающимися друг от друга толщиной. Собственно эти полоски, ослабляющие проходящий через них свет, и являются ступенями ослабителя. Уменьшение интенсивности линии по высоте с помощью такого ослабителя производится ступенчато на три порядка величины (в 1000 раз). На основании визуального рассмотрения спектральных линий в сфотографированных таким способом спектрах проб стандартных образцов можно составить таблицы или построить зависимости числа наблюдаемых ступеней для аналитических линий элементов от их концентрации в пробе.

2.1.3. Количественный анализ

Задача количественного спектрального анализа - определение количественного содержания исследуемых элементов в пробе по относительной интенсивности аналитической пары линий.

Количественный спектральный анализ основан на том, что интенсивность спектральных линий I определяемого элемента связана с его концентрацией соотношением (6), логарифмируя которое получим

$$\lg I = \lg a + b \lg c. \qquad (6)$$

Как видно из формулы, интенсивность спектральных линий зависит не только от концентрации анализируемого элемента, но и от ряда других факторов, определяемых постоянными *a* и *b*, учесть которые практически не представляется возможным.

В связи с этим, изменение абсолютных интенсивностей спектральных линий является трудновыполнимой задачей, а результаты количественных определений, основанные на измерении абсолютных интенсивностей спектральных линий, не могут считаться достаточно надежными.

На практике количественный спектральный анализ проводится по измерению относительной интенсивности двух линий: аналитической и линии сравнения.

В качестве линий сравнения выбираются линии такого элемента, содержание которого в пробе постоянно. Такая пара линий должна отвечать условию гомологичности, т.е. их относительная интенсивность должна мало зависеть от условий возбуждения. Это возможно в случае, если:

1) обе линии имеют одинаковые или близкие потенциалы возбуждения;

2) потенциалы ионизации атомов элементов, дающих аналитическую пару линий, также очень близки.

При этом интенсивности обеих линий не должны резко отличаться друг от друга.

Метод трех эталонов

Для обеспечения единства измерений элементного состава, в частности, методом атомного спектрального анализа служат государственные стандартные образцы (ГСО). Не касаясь процедуры аттестации химического (элементного) состава ГСО, необходимо отметить, что эти образцы являются своего рода эталонами. И если в масштабах отрасли или отдельного предприятия разрабатываются и используются методики, основанные на применении образцов сравнения, изготовленных собственными силами, то эти образцы должны быть сопоставлены (или соотнесены) с ГСО. В том случае, если та-

кое соотнесение по каким-либо причинам невозможно (например, не существует ГСО на анализируемые объекты), то отраслевые стандартные образцы (ОСО) или стандартные образцы предприятия (СОП) должны быть соответствующим образом аттестованы.

Наряду с упомянутыми выше образцами сравнения в практике спектрального анализа используются рабочие образцы сравнения, которые изготавливаются, например, еженедельно из-за большого расхода или неустойчивости их химического состава во времени. Для этих образцов необходимо иметь аттестованную методику их приготовления или, если есть возможность, следует проводить сопоставление их состава с СОП, ОСО или ГСО. Критерии объективной оценки соответствия состава при аттестации или сопоставлении образцов сравнения разного уровня основаны на методах статистической обработки результатов измерений.

Метод эталонных образцов, или метод трех эталонов, заключается в том, что по используемой для анализа методике наряду со спектрами анализируемых проб фотографируют на одну и ту же фотопластинку спектры нескольких, но не менее трех, образцов сравнения. В этих спектрах измеряют аналитические сигналы определяемого элемента, содержание которого в образцах сравнения известно. Далее строят градуировочную зависимость, по которой для аналитического сигнала анализируемой пробы находят значение, соответствующее искомому содержанию определяемого элемента.

2.2. Визуальный спектральный анализ

Визуальный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа отличается от спектрографического и фотометрического, прежде всего тем, что наблюдение спектра и измерение относительных интенсивностей спектральных линий в нем носят субъективный характер, так как непосредственным приемником излучения является глаз конкретного человека. Используемая в этом методе видимая область спектра, примерно от 380 до 760 нм, в значительной степени ограничивает возможности анализа в отно-

шении пределов обнаружения, поскольку наиболее чувствительные спектральные линии элементов, за исключением щелочных и щелочноземельных металлов, находятся в более коротковолновой области спектра. Тем не менее, визуальный метод анализа находит широкое применение в спектроаналитической практике благодаря своей методической простоте, высокой скорости и легкости проведения определений и низкой стоимости анализа. Наиболее важной областью применения визуального метода спектрального анализа является контроль содержания легирующих и других примесей в металлических сплавах и сталях в процессе производства или для сортировки. Помимо этого метод применяется для анализа диэлектрических порошковых проб, жидкостей и растворов, и даже газовых смесей.

Для проведения анализа с визуальной регистрацией спектра используются главным образом призменные приборы, называемые спектроскопами, которые подразделяются на два типа: стилоскопы и стилометры. Стилометры, в отличие от стилоскопов, снабжены фотометрическим устройством, которое позволяет не только рассматривать спектр исследуемого образца, но и производить измерение относительных интенсивностей спектральных линий. Кроме того, оптическая схема стилометра создает в поле зрения наблюдателя от одного источника света два идентичных спектра, которые можно смещать друг относительно друга и тем самым устанавливать аналитическую линию и линию сравнения рядом друг с другом.

2.3. Спектральный анализ с фотоэлектрической регистрацией спектра

Анализ с фотоэлектрической регистрацией спектра (спектрометрический анализ) так же, как и визуальный, отличается от спектрографического метода оперативностью получения аналитической информации о пробе, так как основан на прямом фотометрировании интенсивностей спектральных линий непосредственно во время работы источника света. При этом, в отличие от визуального метода, анализ с фотоэлектрической реги-

страцией является объективным методом. Другая, весьма важная особенность этого метода состоит в том, что он допускает практически полную автоматизацию аналитического процесса, включая обработку аналитического сигнала на ПЭВМ и выдачу результатов анализа в архивируемом виде.

В начале 40-х годов фирмами ARL и Baird были сконструированы и изготовлены первые многоканальные установки, которые впоследствии получили название «квантометры». В этих установках в качестве спектрального прибора используется полихроматор, имеющий много выходных щелей, за которыми установлены фотоэлементы или фотоэлектронные умножители. Число выходных щелей в современных квантометрах, выпускаемых разными фирмами, может составлять от нескольких десятков до сотни. На рис. 3 приведена оптическая схема полихроматора и регистрирующего устройства. В качестве диспергирующего элемента полихроматора используется вогнутая дифракционная решетка 4 радиус кривизны, которой обычно составляет ~ 1 м. Входная 3 и выходные 5 щели установлены на круге Роуланда. Непосредственно за выходными щелями находятся ФЭУ 6, фототок которых измеряется с помощью регистрирующего устройства 8.

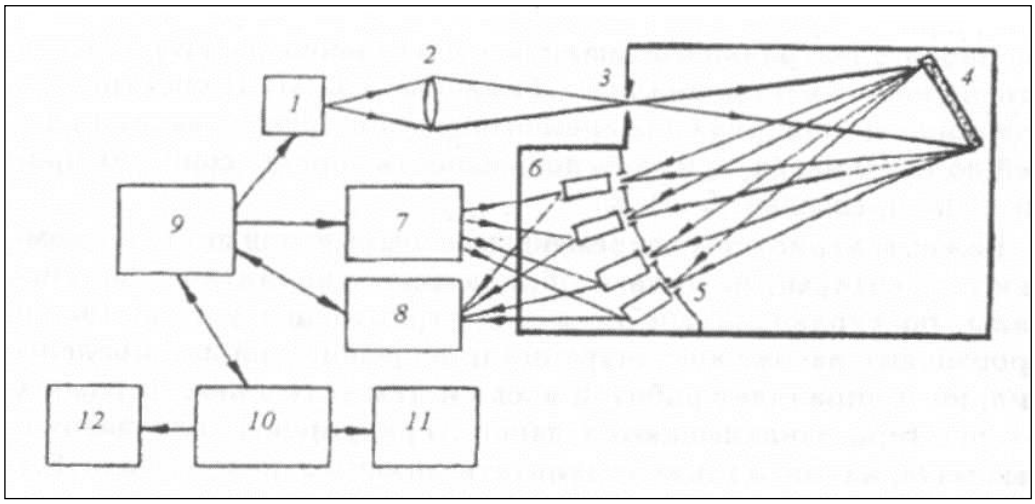


Рис. 3. Схема квантометра

1 – источник света; 2 – конденсор; 3 – входная щель полихроматора; 4 – вогнутая дифракционная решетка; 5 – выходные щели; 6 – ФЭУ; 7 – блок высоковольтного питания ФЭУ; 8 – регистрирующее устройство; 9 – блок управления квантометром; 10 – компьютер; 11 – дисплей; 12 – принтер.

Довольно длительное время основным назначением квантометров был атомно-эмиссионный спектральный анализ сталей и сплавов. Поэтому источниками света, которыми комплектовались эти установки, были дуга переменного тока и искровой разряд. Однако с появлением источника света с индуктивно-связанной плазмой целым рядом зарубежных и отечественных приборостроительных фирм стали выпускаться многоканальные установки, получившие название «ИСП-спектрометры». Поскольку в источнике света с индуктивно-связанной плазмой можно анализировать растворы самых разнообразных материалов и веществ, а также природные и производственные воды, применение этих установок для многоэлементного атомно-эмиссионного спектрального анализа существенно расширилось в отношении объектов анализа.

Важным атрибутом современных квантометров является компьютер, который не только обрабатывает аналитические сигналы, поступающие с ФЭУ в регистрирующее устройство, и производит расчет концентраций и погрешностей их определения, но и управляет работой всех систем установки. В память компьютера закладываются данные градуировки для различных материалов, а также результаты анализов, которые в любое время могут быть востребованы.

Существуют и широко применяются атомно-эмиссионные спектрометры, в которых для регистрации спектра используются фотодиодные матрицы, устанавливаемые в фокальной плоскости камерного объектива спектрографа вместо фотопластинки. Процесс регистрации с помощью фотодиодной матрицы, управляемый через компьютер, происходит в три этапа. На первом этапе, продолжительность которого составляет около 1 мс, происходит накопление фотоэлектрического потенциала на всех элементах матрицы. Второй этап — считывание накопленной на отдельных фотодиодах информации о величине потока света, падающего на них (1 мкс). Третий этап завершает цикл регистрации излучения стиранием всей информации, заключенной в

фотодиодных ячейках матрицы, путем обнуления их потенциалов и приведения матрицы в исходное состояние (1 мкс). Поскольку наиболее длительным, как мы видим, является первый этап регистрации, то продолжительность одного цикла в целом определяется именно этапом накопления и составляет приблизительно 1 мс. Таким образом, за одну секунду происходит приблизительно 10^3 циклов регистрации области спектра, охватываемой одной матрицей. Если необходимо регистрировать спектр в более широкой области длин волн, то используют две или несколько установленных рядом в одной плоскости матриц. В этом случае время каждого цикла регистрации увеличивается пропорционально числу используемых матриц.

Применение фотодиодных матриц, которые получили название ПЗС-плат, в фотометрическом атомно-эмиссионном спектральном анализе позволяет совместить в одном способе регистрации достоинства фотоэлектрической регистрации и регистрации с помощью фотопластинки, включая накопление спектров проанализированных проб в памяти компьютера. Последнее обстоятельство открывает широкие возможности для создания банка данных о спектрах самых разнообразных проб.

2.4. Атомно – абсорбционный спектральный анализ.

Атомно-абсорбционный спектральный анализ является одним из высокочувствительных методов аналитической химии, абсолютные пределы обнаружения, в котором для ряда элементов достигают 10^{-12} г. Современные атомно-абсорбционные спектрофотометры весьма широко используются в аналитических лабораториях для анализа самых разнообразных веществ и материалов. При этом жидкие объекты могут быть проанализированы непосредственно, а твердые, как правило, подвергаются предварительному растворению.

Роль источника света в ААСА заключается в эмиссии характеристического атомного излучения, из которого затем с помощью монохроматора выделяется одна резонансная линия определяемого элемента, она и

является, по сути, опорным излучением для измерения абсорбции. Между источником света и монохроматором помещается атомизатор — в нем производится атомизация анализируемой пробы, и через него проходит излучение от источника света. Измерение интенсивности опорного излучения, т. е. выделяемой монохроматором резонансной спектральной линии, осуществляется вначале в отсутствие атомизированной пробы в атомизаторе, а затем — в ее присутствии. Различие величин измеряемых при этом интенсивностей опорного излучения характеризует поглощение света атомами определяемого элемента, содержащегося в анализируемой пробе.

При атомно-абсорбционном анализе необходимо исключить наложение излучения атомизатора на излучение источника света, учесть возможное изменение яркости последнего, спектральные помехи в атомизаторе, вызванные частичным рассеянием и поглощением света твердыми частицами и молекулами посторонних компонентов пробы. Для этого пользуются различными приемами, например, модулируют излучение источника с частотой, на которую настраивают приемно-регистрирующее устройство, применяют двулучевую схему или оптическую схему с двумя источниками света (с дискретным и непрерывным спектрами).

Достоинства ААСА - простота, высокая селективность и малое влияние состава пробы на результаты анализа. Ограничения метода - невозможность одновременного определения нескольких элементов при использовании линейчатых источников излучения.

2.5. Атомно – флуоресцентный спектральный анализ

Атомно-флуоресцентный спектральный анализ пока не нашел такого широкого применения в аналитическое практике, как АЭСА и ААСА, несмотря на то. что некоторые отечественные и зарубежные приборостроительные фирмы и выпускали серийные установки или приставки к атомно-абсорбционным спектрофотометрам для его реализации. И хотя метод АФСА относительно непопулярен в плане решения задач рутинного анализа ве-

ществ и материалов, при использовании лазерных источников опорного излучения, возбуждающего атомную флуоресценцию, он является самым чувствительным из всех методов атомного спектрального анализа. Так, например, методика лазерного АФСА чистых веществ, разработанная в Институте спектроскопии РАН, позволяет определять свинец в воде с концентрацией его менее 1 нг/л.

В качестве источников света в обычном АФСА, в отличие от лазерного, используются источники сплошного спектра, такие, как ксеноновая лампа сверхвысокого давления, а также линейчатого — лампы с полым катодом и безэлектродные высокочастотные шариковые лампы, спектральные линии, излучения которых имеют контур более узкий, чем контур линии поглощения в атомизаторах. Атомизаторы проб, применяемые в АФСА, в основном заимствованы из ААСА с необходимыми для наблюдения флуоресценции модификациями и ограничениями. Наибольшее распространение в АФСА из электротермических атомизаторов получил атомизатор типа графитового тигля. Наряду с электротермическими в практике АФСА успешно применяются также конструкции пламенных и газоразрядных атомизаторов.

3. Рекалибровка аппаратно – программного комплекса СПАС-02

Для количественного определения химического состава проб прибор «СПАС-02» должен быть предварительно проградуирован по стандартным образцам (СО) с известным химическим составом. Для каждого элемента в конкретных условиях должна быть экспериментально определена градуировочная характеристика, отражающая зависимость аналитического сигнала соответствующей спектральной линии от содержания элемента в пробе. Количественное определение элементов основывается на зависимости интенсивности аналитических линий элемента от его абсолютного содержания или концентрации в анализируемой пробе.

Практически, конкретный вид зависимости и соответствующих градуировочных графиков устанавливают с помощью, так называемых, стандартных образцов (СО) или образцов сравнения (ОС), матричный состав которых идентичен или близок к таковому в анализируемых пробах, а измеряемые элементы введены в ОС или СО в известных количествах, перекрывающих весь, подлежащий определению, интервал их содержания в анализируемых пробах.

3.1. Описание прибора.

Аппаратно – программный комплекс (спектрометр) СПАС-02 предназначен для измерения величины аналитического сигнала, пропорционального интенсивности спектральных линий различных химических элементов. Спектрометр может быть использован для количественного эмиссионного спектрального анализа металлов и сплавов на машиностроительных и металлургических предприятиях и в научно-исследовательских институтах, при наличии методик выполнения измерений, аттестованных в установленном порядке, либо при использовании ГОСТов на методы фотоэлектрического спектрального анализа, соответствующих решаемой задаче.

Система управления, реализованная на базе IBM совместимого встроенного персонального компьютера (ПК), обеспечивает автоматическое измерение спектров с занесением результатов измерений в базу данных, тестиро-

вание, управление всеми системами спектрометра, оптимизацию режимов измерения, математическую обработку спектральных данных, работу со спектральной базой данных, графическое представление спектров на дисплее и распечатку результатов измерения на принтере.

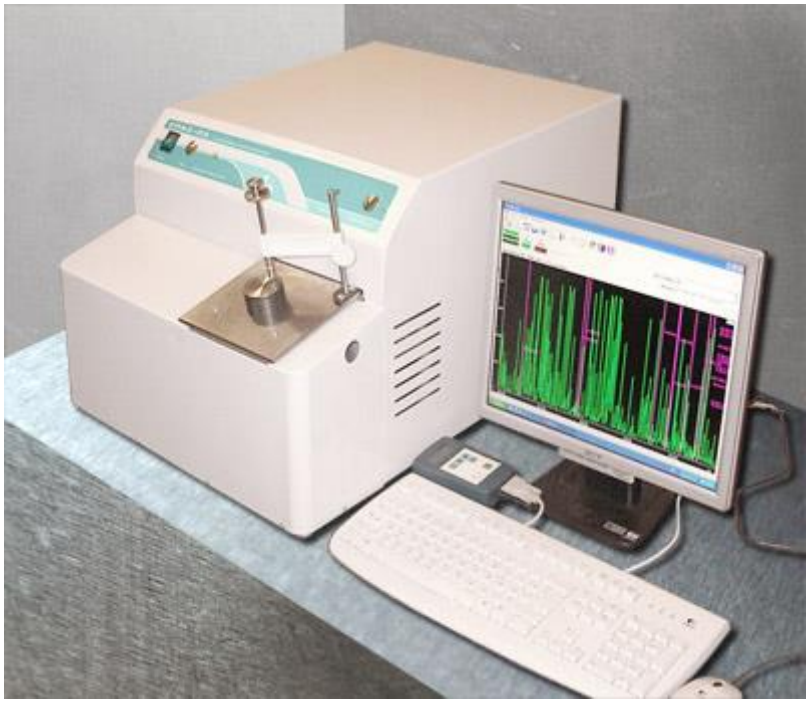


Рис. 4. Аппаратно - программный комплекс СПАС-02

Один из основных источников случайной погрешности измерений относительных концентраций примеси в эмиссионном спектральном анализе - это нестабильность параметров источника возбуждения спектра. В спектрометре СПАС-02 для обеспечения эмиссии примесных атомов из образца и последующего их оптического возбуждения используется низковольтный искровой, так называемый, C, R, L - разряд. При этом, в отличие от существующих аналогов, в этом приборе стабилизируется два параметра, от которых зависят процессы эмиссии и оптического возбуждения - напряжение и энергия в разрядном контуре. Это обеспечивает низкое среднеквадратичное отклонение (СКО) результатов измерений. Кроме того, в программном обеспечении спектрометра СПАС-02 реализована функция автоматического выбора линии (или нескольких линий) сравнения путем расчета коэффициентов корреляции аналитической линии и линий выбранного в качестве внутреннего стандарта элемента. В результате применения этой технологии удается более

чем на порядок величины по сравнению с измерениями по абсолютным интенсивностям линий и до порядка величины по сравнению с измерениями по аналитическим парам (и обычном методе выбора линии сравнения) понизить СКО определения относительных концентраций примеси.

В качестве приемников излучения в спектрометре СПАС-02 применяются ПЗС-линейки (прибор с зарядовой связью), при этом регистрация спектра в диапазоне 174 - 457 нм осуществляется без мертвых зон. Это, с учетом функции автоматической коррекции привязки длины волны к номеру пиксела ПЗС - линейки во время каждого измерения, позволяет устранить влияние температурного дрейфа на результаты измерений. Этому же способствует и специальная технология термостабилизации спектрального прибора спектрометра СПАС-02, которая не использует принудительный нагрев, как это сделано в эмиссионных спектрометрах - аналогах. Как уже говорилось, в источнике возбуждения спектра стабилизируется энергия и напряжение в разрядном контуре генератора, в том числе и при изменении напряжения питания генератора. Данные особенности спектрометра СПАС-02 делают результаты измерений нечувствительными к температурному дрейфу и напряжению питания сети.

Простая пробоподготовка и штатив открытого типа позволяют проводить одно измерение с одним образцом за время менее одной минуты.

СПАС-02 является компактным и имеет встроенный компьютер, что позволяет отнести его к настольным приборам.

Для обеспечения возможности определения содержания S, P и C в образцах данный прибор имеет область регистрации спектра 175 - 457 нм, вакуумный спектрограф и продуваемый аргоном штатив. Вакуумирование спектрографа (остаточное давление не превосходит 2 Торр) приводит к снижению расхода аргона и понижению чувствительности результатов измерений к чистоте используемого газа в спектрометре СПАС-02.

Как уже упоминалось, в спектрометре СПАС-02 применяется один тип разряда - униполярная низковольтная искра в атмосфере аргона. Однако, ши-

рокий диапазон регулировок параметров искрового импульса позволяет моделировать условия в разряде в широком диапазоне - от условий возбуждения в дуге, до условий в конденсированной искре. Действительно, известно, что, так называемая, "жесткость" разряда определяется скоростью нарастания переднего фронта разрядного импульса. Температура заряженных и нейтральных частиц в плазме дуговых и искровых разрядов определяется, в частности, соотношением между характерным временем расширения токового канала и временем нарастания тока. Если эта скорость лежит в диапазоне менее 10^6 А/с, то это дуговой режим, если от нескольких единиц 10^6 А/с до 10^7 А/с - то это соответствует низковольтной искре, если около 10^8 А/с и более - это соответствует конденсированной искре. Регулировки параметров разрядного импульса искрового генератора спектрометра СПАС-02 позволяют моделировать все три режима возбуждения. Это, в частности, дает возможность анализировать и трудно распыляемые конструкционные сплавы на основе вольфрама, молибдена и пр.

Наконец, для возможности использования прибора для сортировки по маркам сплавов программное обеспечение спектрометра содержит обширную базу спектров образцов с разными основами.

3.2. Конструкция спектрометра

Общая блок-схема спектрометра показана на рисунке 5 [11]. Проба, химический состав которой надо определить (1) устанавливается на столик (2). Электрод (3) через плату разрядника (4) соединен с генератором (5). Величина промежутка между анализируемым образцом и электродом устанавливается при помощи специального калибра.

Промежуток между образцом и электродом продувается потоком аргона ВЧ (чистота газа не менее 99.998%). Регулировка потока аргона ВЧ осуществляется регулятором расхода газа (РРГ) (14). Управление РРГ осуществляется контроллером (16). Подача аргона на РРГ осуществляется через газовый клапан (15).

К промежутку прикладывается импульсное напряжение для зажигания периодического разряда униполярного искры, электрод всегда является анодом. Величина и форма напряжения и тока формируются генератором искры (5). Величина сопротивления в разрядном контуре генератора искры может меняться по команде от компьютера (17).

Излучение разряда фокусируется кварцевой линзой (8) на входную щель (10) спектрографа, где раскладывается в спектр при помощи дифракционной решетки (9). Разложенный спектр регистрируется при помощи системы регистрации спектра (6) на базе набора фотодиодных линейных приборов с зарядовой связью (ПЗС) (7).

Управление системой регистрации (6), обработка зарегистрированного спектра и вычисление концентраций химических элементов осуществляется компьютером (17) при помощи специально программного обеспечения.

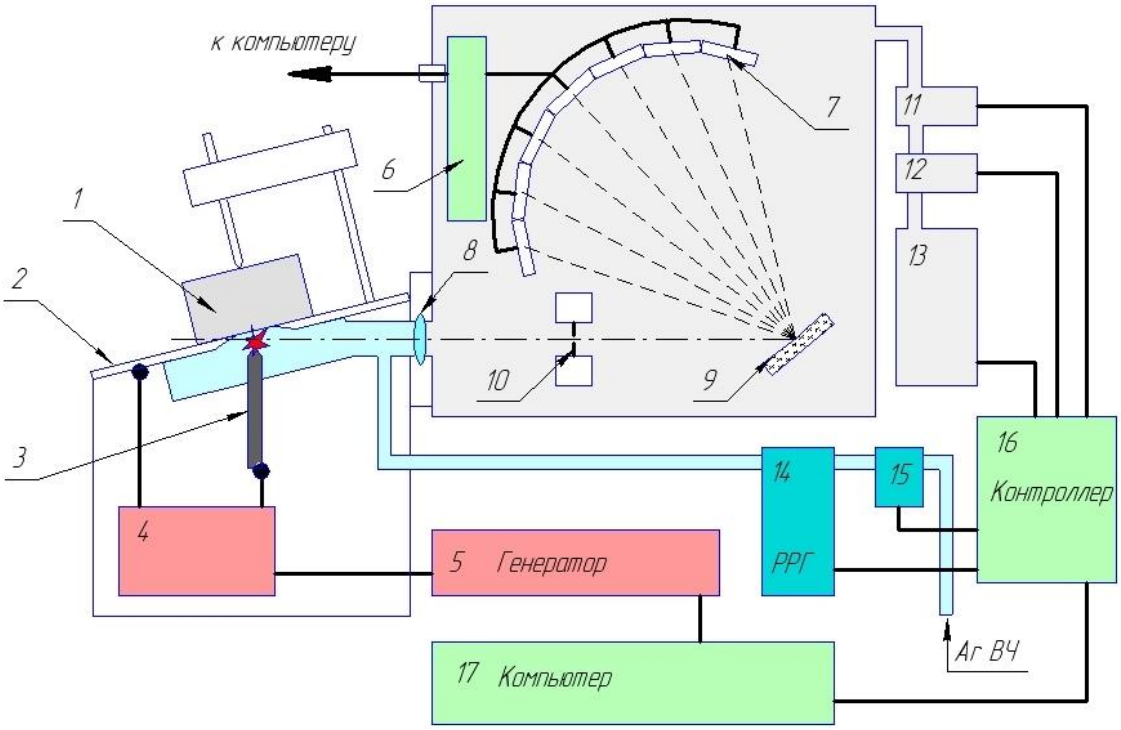


Рис. 5. Блок-схема спектрометра эмиссионного

3.3. Устройство и работа составных частей спектрометра

Система возбуждения спектра состоит из платы разрядника (1) и генератора (2) (рис.6) [11].

Генератор (2) состоит из блока питания (6) предназначенного для зарядки конденсаторов разрядного контура (4) и питания схемы управления (5). Выходы блока коммутации сопротивлений (3) подключены к плате разрядника (1).

Схема управления (5) обеспечивает контроль заряда конденсатора, нормирование энергии пробойного импульса, задает частоту следования импульсов и управляет коммутацией балластных сопротивлений. Схема управления подключается интерфейс RS-232 к COM-порту компьютера.

По команде от компьютера, схема управления производит запуск периодической зарядки конденсаторов разрядного контура заданного напряжения с последующим поджигом искрового разряда высоковольтным импульсом и разрядом конденсатора на межэлектродный промежуток через последовательно подключенные резистор. Частота следования импульсов, напряжение заряда разрядных конденсаторов и величина сопротивления задается компьютером, что позволяет варьировать энергию импульсов разряда, прикладываемую к поверхности образца.

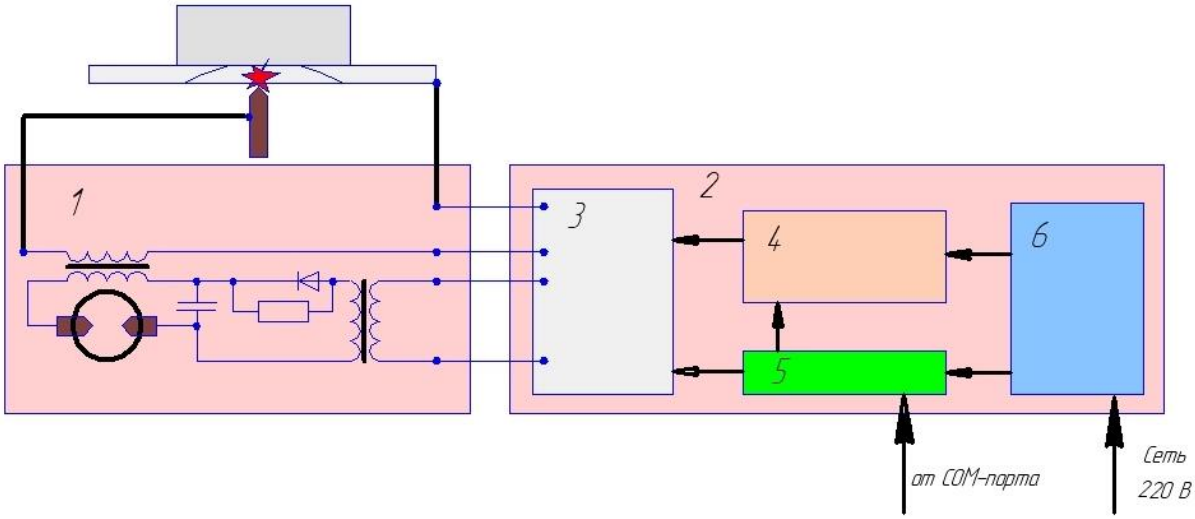


Рис. 6. Блок-схема системы возбуждения спектра

Оптическая схема спектрометра показана на рис. 5.

Источником излучения в спектрометре является искровой разряд, зажигаемый между анализируемым образцом (1), установленным на столике (2), и электродом (3).

Изображение искрового разряда фокусируется при помощи кварцевого конденсора (8) на входную щель (10) спектрографа, собранного по схеме Пашен-Рунге.

Для разложения излучения в спектр используется вогнутая нарезная дифракционная решетка (9), которая одновременно создает изображение всей рабочей области спектра на круге Роуланда. Для регистрации разложенного спектра используется система приборов с зарядовой связью (ПЗС) (7), расположенных по кругу Роуланда.

Конструктивно элементы 7, 10 и 9 располагаются на общем оптическом основании. Оптическое основание расположено в вакуумном корпусе соединенном вакуумным шлангом через вакуумный клапан (12) с мембранным насосом. Мембранный насос создает в корпусе спектрографа разряжение достаточное для регистрации спектра в области вакуумного ультрафиолета.

Система регистрации спектра служит для управления, преобразования в цифровой вид и обработки сигналов получаемых с ПЗС - сенсоров. Полученные данные передаются в персональный компьютер по шине USB .

Система регистрации состоит из нескольких функциональных узлов (рис.7) [11], они размещены внутри спектрографа. ПЗС-сенсоры (1-7), преобразуют оптический спектральный сигнал в электрический. Каждый ПЗС-сенсор установлен на отдельном держателе, что позволяет перемещать его при юстировке оптического блока. Выходные сигналы всех ПЗС-детекторов передаются на АЦП (8-14) и далее на микроконтроллер (15) и по шине USB в компьютер. Микроконтроллер так же выдает все необходимые сигналы для управления ПЗС- сенсорами.

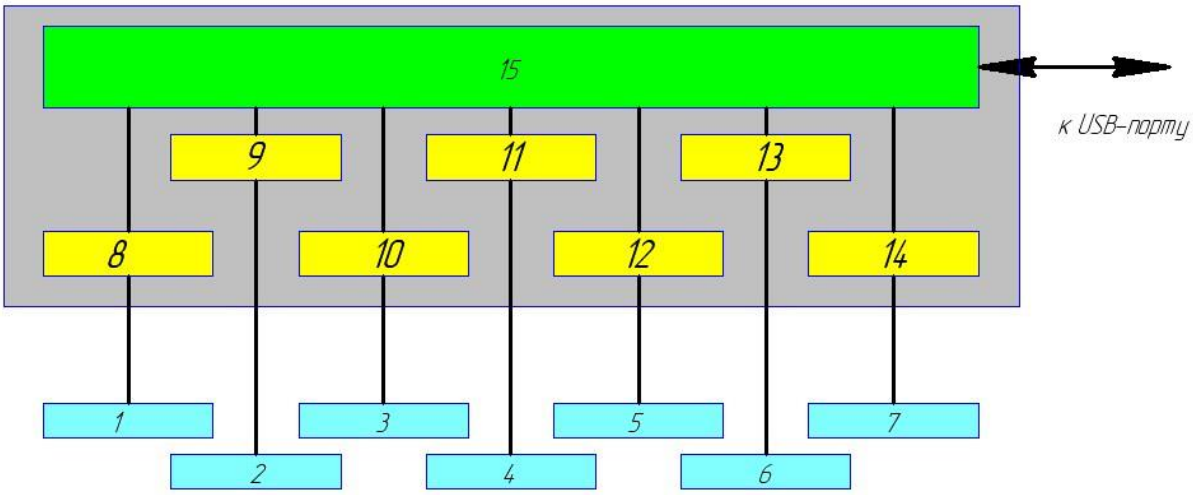


Рис. 7. Блок-схема системы регистрации

3.4. Выбор государственных стандартных образцов

При выборе ГСО следует обратить особое внимание на перечень аттестованных элементов для каждого образца комплекта ГСО, диапазон изменения значения каждого элемента во всех образцах, погрешность аттестованных значений, размер образцов.

В данном случае были рассмотрены два комплекта ГСО:

1) ГСО 1646-79 – 1653-79 государственные стандартные образцы состава бронз типов БрАМц, БрАЖН, БрАЖМц, БрАЖ, БрКН (комплект М33)

2) ГСО 1171-77 – 1175-77 государственные стандартные образцы бронзы типа БрАЖМц 10-3-1.5 (комплект М11)

Выбранные комплекты отвечают всем требованиям ГОСТ 18175-78.

Значения элементов комплекта М33 представлены в таблице 2 [], комплекта М11 таблице 1[5].

Таблица 1

ГСО состава бронз типов БрАМц, БрА, БрАЖН, БрАЖМц, БрКМц, БрАЖ, БрКН (комплект М33).

Индекс СО	Номер СО	Массовая доля элементов, в процентах						
		Al	Mn	Ni	Fe	Pb	Sn	Cu
331	ГСО 1646-79	10,0	0,26	0,31	0,26	0,021	0,053	(89,0)
332	ГСО 1647-79	6,1	0,42	6,6	0,27	0,048	0,21	(86,6)
333	ГСО 1648-79	[10,2]*	0,46	[6,4]	5,8	0,19	0,026	(76,8)
334	ГСО 1649-79	11,1	1,96	3,9	1,11	0,19	0,22	(81,4)
335	ГСО 1650-79	3,9	1,56	0,36	0,91	0,144	[0,02]	(92,8)
336	ГСО 1651-79	11,5	1,42	0,32	4,7	0,022	0,16	(82,0)
337	ГСО 1652-79	6,4	0,93	1,56	2,28	0,097	0,056	(88,2)
338	ГСО 1653-79	[8,7]	0,124	-	0,38	0,94	0,12	(89,4)

* В скобках указаны массовые доли элементов, находящихся в дополнительных сведениях: ( ) – с погрешностью; [ ] – ориентировочно

Таблица 2

ГСО состава бронзы типа БрАЖМц10-3-1,5 (комплект М11).

Индекс СО	Номер СО	Массовая доля элементов, в процентах										
		Al	Fe	Mn	Ni	Si	Sn	Sb	Pb	Zn	Cu	P
111	ГСО 1171-77	8,39	4,59	1,80	0,82	0,076	0,202	0,0016	0,053	0,30	[83,8]	[0,029]
112	ГСО 1172-77	9,22	1,38	0,44	1,06	0,089	0,044	0,0050	0,037	0,48	[87,4]	[0,017]
113	ГСО 1173-77	10,13	2,77	0,92	0,21	0,169	0,084	0,0032	0,014	0,97	[84,9]	[0,010]
114	ГСО 1174-77	11,07	2,11	1,40	0,31	0,136	0,078	0,0013	0,024	0,81	[84,0]	[0,011]
115	ГСО 1175-77	10,49	3,63	2,28	0,52	0,247	0,114	0,0019	[0,03]*	0,21	[82,3]	[0,017]

3.5. Снятие спектров государственных стандартных образцов

Стандартные образцы (ГСО) подготавливаются в соответствии с инструкцией по применению соответствующего комплекта стандартных образцов, являющейся Приложением к Свидетельству на комплект ГСО.

При использовании стандартных образцов на основе алюминия и меди, их затачивают на плоскость на токарном станке до получения ровной и плоской поверхности, для доводки поверхности используется шлифовальный станок с вращающимся абразивным диском на бумажной или тканой основе

При использовании стандартных образцов твердых сплавов (сталей, никелевых сплавов и т.д.) лучше использовать шлифовальный станок или шлифовальную машину, применяя шлифовальную шкурку №40 или №60 или наждачный круг.

Наличие шлаковых включений или пор на поверхности образца, следов ржавчины, краски, и.т.п. приводит, как правило, к плохим пятнам обжига и, как следствие, к плохим результатам анализа.

Образец устанавливается на измерительный столик штатива так, чтобы перекрыть собой отверстие в столике, и прижимается к столику прижимом для обеспечения надежного электрического контакта.

Образцу следует дать имя. После нажатия мышью на кнопку ОБРАЗЕЦ (рис.5.) следует набрать текст с именем и повторным нажатием мыши на ту же кнопку утвердить имя. В дальнейшем под этим именем в памяти будут записаны результаты измерений (спектры, интенсивности, концентрации и др.).

Далее нужно нажать кнопку ИЗМЕРЕНИЕ. В соответствии с установками АМ произойдет продувка штатива, установится рабочий поток аргона, осуществится обжиг в течение установленного в методике времени, затем экспозиция и измерение спектров.

По окончании измерений генератор автоматически выключается, а поток аргона уменьшается от рабочего значения до значения в ждущем режиме.

Для проведения следующего измерения того же образца, его надо передвинуть на столике так, чтобы поставить на свежее место. Курсор установить на следующем столбце и щелкнуть левой клавишей мыши. И затем снова нажать на кнопку Измерение (рис.8).

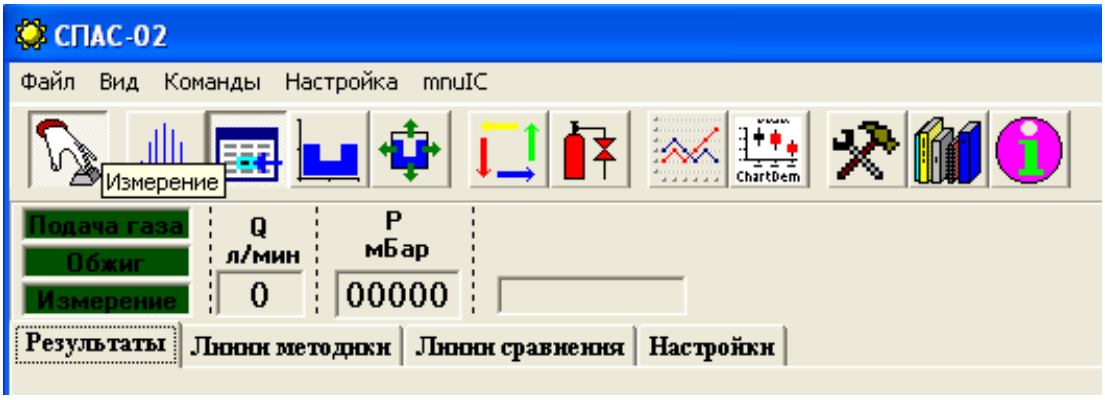


Рис. 8. Измерение ГСО

Каждый образец обжигается несколько раз, как описано в ГОСТе 20068.2-79.

После каждого обжига следует сохранить спектр. Для примера представлен спектр образца 111 и способ его сохранения (рис.9). Сохранение спектра происходит через меню Файл – Спектр – Сохранить. Спектр сохраняется с расширением *.spl.

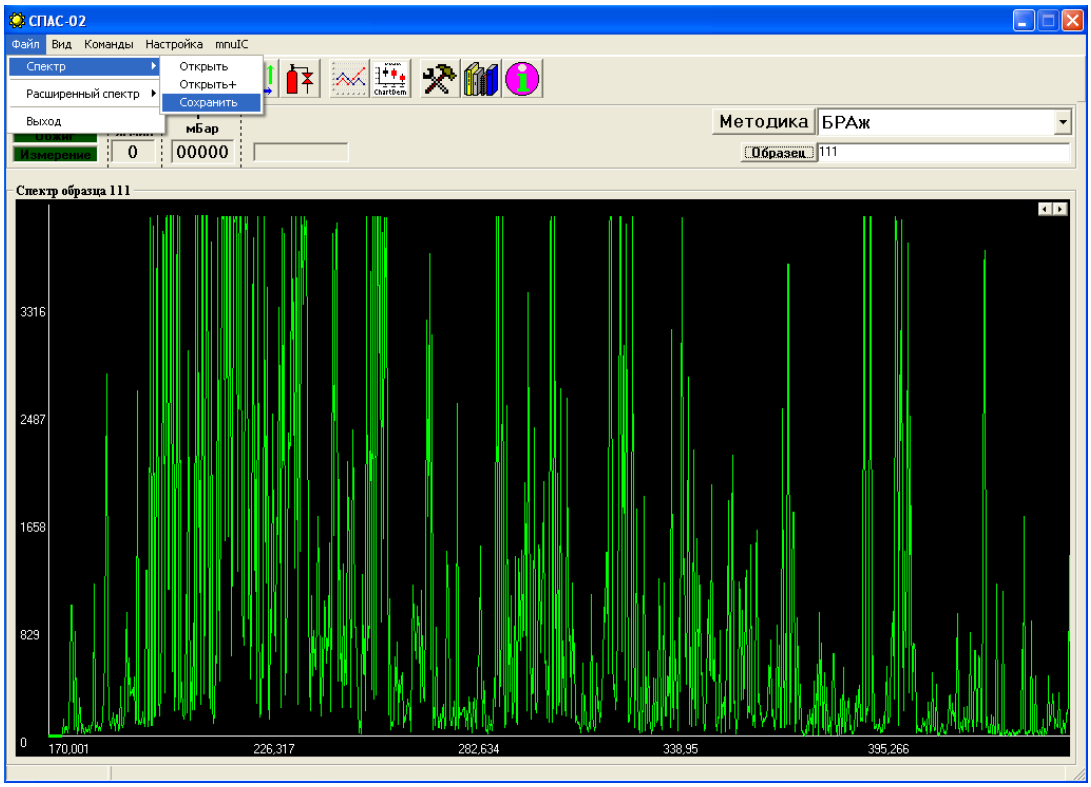


Рис. 9. Сохранение спектра

Характерный вид пятин обжига представлен на рисунке 10.

Рис. 10. Пятна обжига

3.6. Рекалибровка прибора СПАС-02

Рекалибровка прибора заключается в последовательном измерении заданных в аналитической методике контрольных образцов и сравнении измеренных значений относительных интенсивностей определенных аналитических линий с контрольными значениями относительных интенсивностей, записанных при разработке аналитической методики.

Подробно рассмотрим рекалибровку линии никеля.

После принятия решения о рекалибровке элемента, нажимается кнопка ГРАДУИРОВКА ПО СО на панели кнопок управления (рис. 11.)

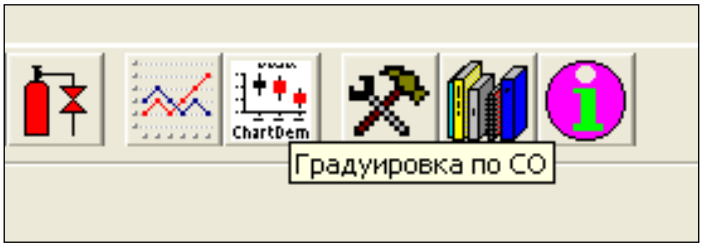
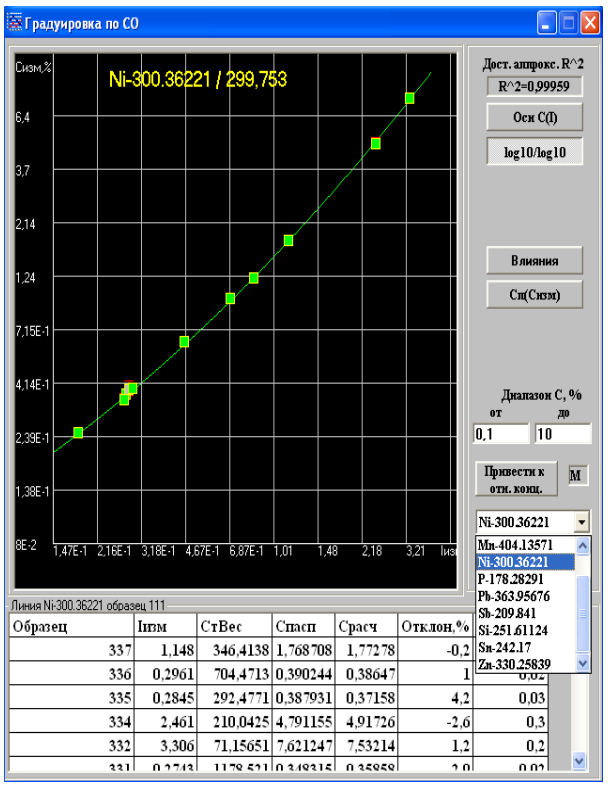
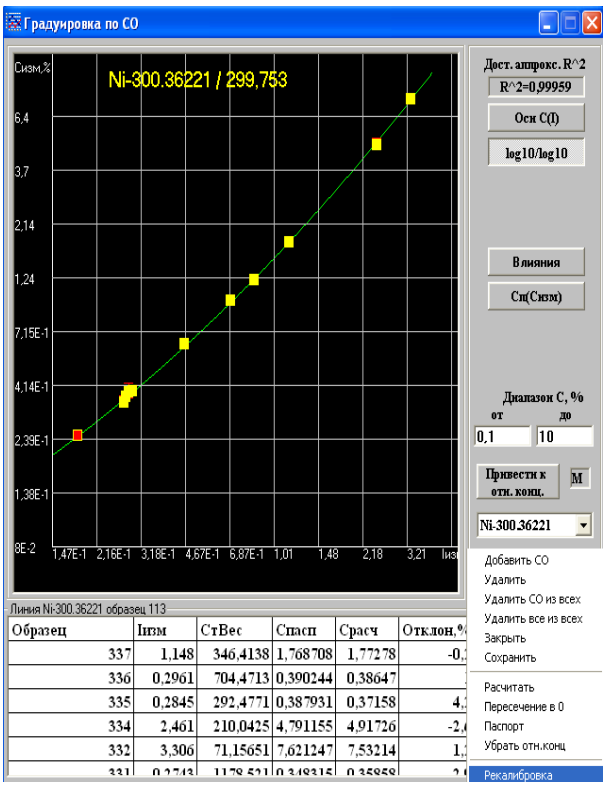


Рис. 11.Градуировка по СО

В появившемся окне выбирается нужная линия, в данном случае NI-300.36221 (рис.12. а).



а



б

Рис. 12. а – Выбор элемента для рекалибровки; б –Выбор рекалибровки

Далее выбираются образцы, по которым будет проводиться рекалибровка.

Рекалибровка проводится по двум образцам. В общем случае выбираются образцы с минимальной и максимальной концентрацией (верхняя и нижняя точки графика). В данном случае это будут 332 (max) и 113 (min).

Следует открыть мастер рекалибровки, для чего кликнем мышкой по правому полю в столбце ДИСПЕРСИЯ и в выпавшем меню выберем строку РЕКАЛИБРОВКА (рис.12.б).

В окне активном ЭТАЛОН 1 кликнуть по правой стрелке и укажем первый выбранный ранее образец для рекалибровки (рис. 13).

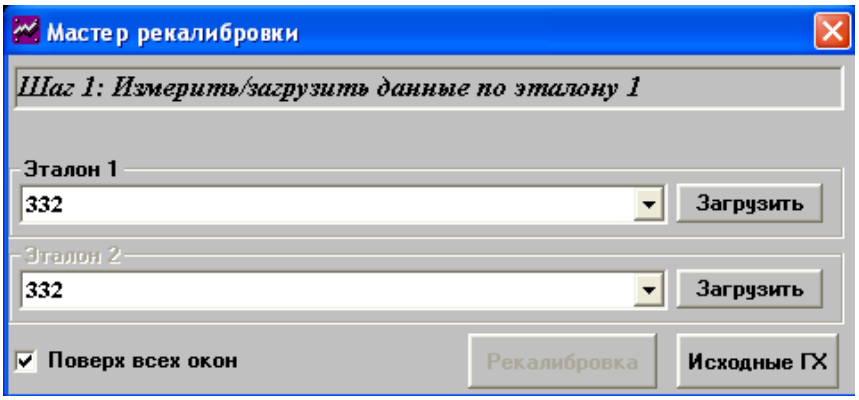


Рис. 13. Мастер рекалибровки

Вывести в главное окно программы интенсивности первого образца для рекалибровки. Эту процедуру можно выполнить двумя способами. В первом случае провести измерение образца, заменив в режиме НАСТРОЙКИ отображения концентрацию на интенсивность. Во втором случае загрузить сохраненные спектры измеренного образца, по которым будет происходить рекалибровка и рассчитать интенсивность.

Необходимо нажать кнопку ЗАГРУЗИТЬ эталон 1. На графике появится новая голубая точка, соответствующая новому значению интенсивности выбранного образца 332 (рис. 14).

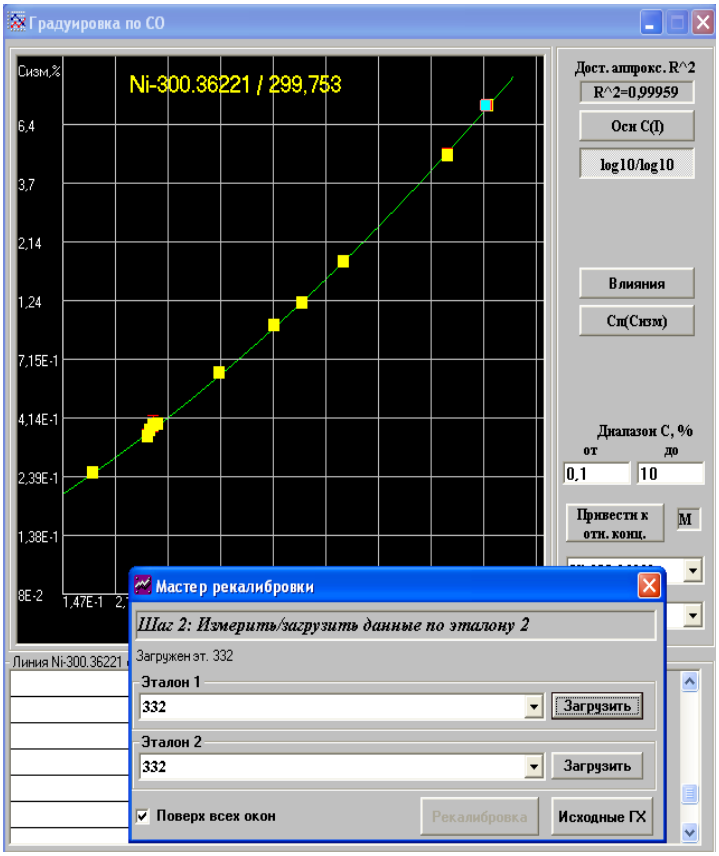


Рис. 14. Рекалибровка образца 332

Аналогичным образом выбирается эталон 2, в данном случае 113. Рассчитаем интенсивность, как в случае с эталоном 1. После нажатия кнопки ЗАГРУЗИТЬ эталон 2. На графике появится новая голубая точка, соответствующая новому значению интенсивности выбранного образца 113 (рис. 14).

Следует нажать, ставшую активной, кнопку РЕКАЛИБРОВКА. При этом график градуировочной характеристики изменит свое положение и пройдет (не меняя свою форму) через две новые голубые точки (рис. 15). Рекалибровка никеля закончена. Есть возможность отказаться от проведения рекалибровки, нажав кнопку ИСХОДНЫЕ ГХ.

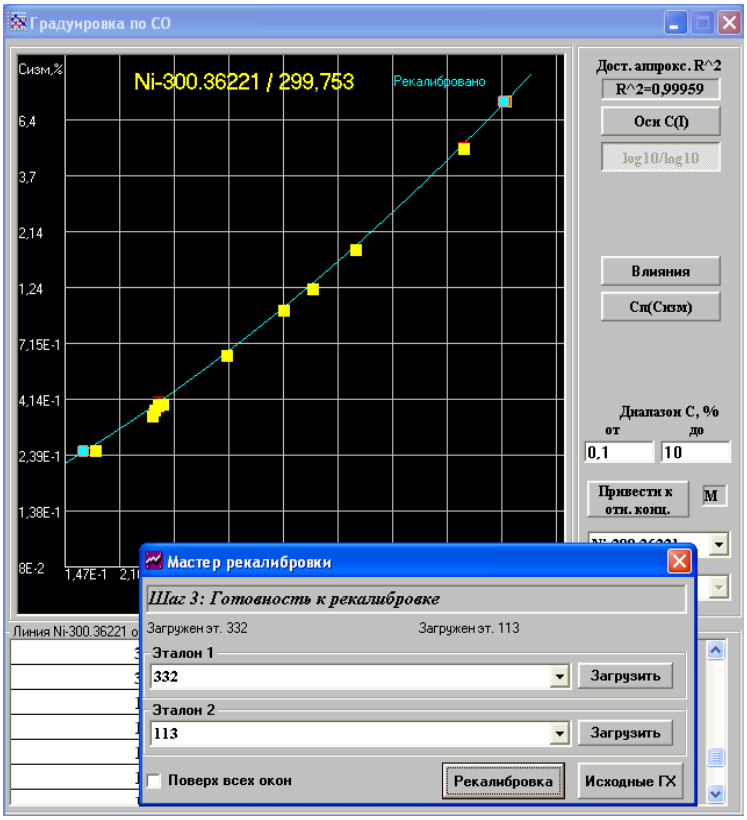


Рис. 15. Окончание рекалибровки

После окончания рекалибровки, по всем необходимым элементам, прибор готов к работе. Для большей точности измерений рекалибровку прибора следует проводить перед началом работы, и через каждые 4 часа в течении работы прибора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было изучено программное обеспечение СПАС-02, основные возможности комплекса. Произведен выбор ГСО. Снятие спектров ГСО было произведено с соблюдением всех требований ГОСТ 20068.2 – 79, подготовка образцов была однотипной для каждой серии измерений, спектры сняты в одинаковых условиях, в одно и тот же период времени. Произведена рекалибровка прибора на комплекте бронзовых ГСО. В следствии рекалибровки аппроксимация ГХ не изменилась, но график сместился относительно рекалибровочных образцов. Полученные данные говорят о том, что рекалибровка прибора произведена правильно.

Список литературы

1. Барсуков В.И., Атомный спектральный анализ, М., 2005
2. Беллами Л., Применение спектроскопии в химии, пер. с англ., М., 1959
3. Беллами Л., Инфракрасные спектры сложных молекул, пер. с англ., М., 1963
4. Вайнфорднер Дж. Спектроскопические методы определения следов элементов: Пер. с англ. М.: Мир. 1979.
5. ГОСТ 18175 – 78 «Бронзы безоловянные, обрабатываемые давлением»
6. ГОСТ 20068.2 – 79 «Метод спектрального анализа по металлическим стандартным образцам с фотоэлектрической регистрацией спектра»
7. Дробышев А.И., Основы атомного спектрального анализа, М., 1997
8. Зайдель А.Н., Основы спектрального анализа, М., 1965
9. Кузяков Ю.Я., Семененко К.А., Зо-ров Н.Б., Методы спектрального анализа, М., 1990.
10. Руководство по эксплуатации СПАС.002.00.000.06 РЭ, 2007
11. Спектрометр эмиссионный «СПАС-02», 2007