

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета
" _____ " _____ 2013 г.
_____ Ю. Г. Слизов

**Метод дуговой атомной спектрометрии
с многоканальным анализатором
эмиссионных спектров**

Учебно-методическое пособие

Томск
2014

Рассмотрено и одобрено на заседании кафедры
аналитической химии

«_____» _____ 2013 г.

Зав. кафедрой проф., д.х.н. _____ Г. М. Мокроусов

Одобрено методической комиссией химического факультета

Протокол № _____ от «_____» _____ 2013 г.

Председатель комиссии, доцент _____ В. В. Хасанов

Настоящее учебно-методическое пособие составлено в соответствии с программой дисциплины «Спектроскопические методы анализа» для химических факультетов государственных университетов, являющейся компонентом вариативной части профиля «Аналитическая химия» компонента Б.3 учебного плана подготовки бакалавра по направлению 020100 – Химия.

Данное пособие направлено на внедрение информационных технологий в аналитическую химию. Внедрение программы «Атом» в учебный процесс позволит освоить новый способ регистрации спектров, провести компьютерную обработку аналитических сигналов и метрологическую оценку результатов измерений.

В пособии рассмотрены теоретические основы атомно-эмиссионной спектроскопии, применяемая аппаратура и основные приемы количественных определений методом дуговой атомной спектрометрии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров. В практической части изложены техника и методика проведения лабораторных работ.

Для студентов химических факультетов вузов, а также аспирантов, работников научно-исследовательских и аналитических лабораторий.

Составители:

Отмахов В.И., проф., д.т.н.,

Петрова Е.В., доц., к.х.н.

Содержание

Введение.....	4
1. Теоретические основы метода АЭС.....	6
1.1. Сущность метода	6
1.2. Основы количественного спектрального анализа.....	10
2. Аппаратура.....	11
2.1. Многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС).....	11
2.2. Программное обеспечение работы МАЭС – «Атом»..	16
2.3. Атомно-эмиссионные спектрометры с МАЭС.....	20
2.4. Дуговой источник возбуждения (генератор Везувий).	25
3. Практические работы.....	30
3.1. Определение качественного состава образцов разной природы методом АЭС с МАЭС.....	30
3.1.1. Сущность качественного спектрального анализа.....	30
3.1.2. Устройство и работа атомно-эмиссионного спектрометра.....	31
3.1.3. Возбуждение эмиссионных спектров.....	33
3.1.4. Порядок работы с МАЭС и программой «Атом».....	35
3.1.5. Регистрация спектров.....	37
3.1.6. Чтение с МАЭС и вывод графика измеренного спектра.....	38
3.1.7. Выбор элемента и его спектральной линии.....	39
3.1.8. Работа с окном «Спектр».....	40
3.1.9. Методики расшифровки спектров.....	42
3.1.10. Экспериментальная часть.....	44
3.2. Количественный анализ сплавов и образцов на графитовой основе методом АЭС с МАЭС.....	45
3.2.1. Метод градуировочного графика.....	45
3.2.2. Факторы, влияющие на достоверность результатов спектрального анализа.....	47
3.2.3. Подготовка проб к количественному анализу...	49
3.2.4. Порядок работы с МАЭС и программой «Атом».....	50
3.2.5. Экспериментальная часть.....	57
Литература.....	59
Приложение.....	61

ВВЕДЕНИЕ

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) был впервые предложен и использован учеными Гейдельбергского университета Густавом Кирхгофом и Робертом Бунзеном в 1859 году в качестве аналитического метода определения химического состава веществ. Разработав совместно первые спектрометры для исследования спектров излучения пламени, они заявили о создании нового метода химического анализа. Учеными была доказана тождественность спектров излучения и поглощения одних и тех же химических элементов и обнаружены новые химические элементы – цезий, рубидий, галлий, таллий и индий. Особо следует отметить, что Г. Кирхгофу и Р. Бунзену удалось запустить промышленное изготовление спектрометра, который стал первым коммерчески доступным аналитическим прибором.

В первых приборах для атомно-эмиссионного анализа использовались кварцевые призмы. Но после создания Генри Роуландом устройства для нанесения штрихов, с помощью которого была изготовлена дифракционная решетка, с частотой штрихов 1720 штр/мм, началось активное развитие приборов высокого разрешения. В качестве детекторов в 1880 году были предложены фотографические пластинки, которые успешно использовались в серийных приборах с различными оптическими схемами более 100 лет. В 20–30-х годах XX века стали измерять интенсивность излучения с помощью фотоэлектронных умножителей (ФЭУ). В те же годы, помимо пламени, для получения спектров твердых веществ стали использовать дуговые и искровые источники возбуждения.

Благодаря развитию теории спектрального анализа, значимую роль в которую внесли советские ученые Г. С. Ландсберг, А. Н. Зайдель и др., использованию дуговых и искровых источников возбуждения, совершенствованию оптических схем приборов и систем регистрации спектров, метод АЭС стал основным методом

количественного химического анализа металлов, сплавов и минерального сырья.

С 80–90 гг. прошлого века, благодаря работам А. Грея и А. Дэйта, доминирующим источником возбуждения в АЭС становится индуктивно связанная плазма (ИСП). Высокая эффективность возбуждения большинства элементов, стабильность аргоновой плазмы, простота градуировки сделали метод ИСП-АЭС одним из наиболее чувствительных и точных методов многоэлементного анализа, успешно конкурирующим с плазменной масс-спектрометрией.

Другим направлением развития метода АЭС стало совершенствование детекторов излучения. На смену фотопластинкам и ФЭУ пришли фотодиодные линейки и матрицы, включающие десятки тысяч последовательно и параллельно расположенных светочувствительных элементов. Новый способ регистрации не только объединил преимущества классических способов, но и существенно упростил процесс обработки спектральной информации и получения количественных данных. Благодаря разработкам «ВМК-Оптоэлектроника» (Россия) старые спектрографы и спектрометры были оснащены многоканальными анализаторами эмиссионных спектров (МАЭС) и получили качественно новые, порой уникальные возможности.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ в настоящее время – один из наиболее информативных многоэлементных методов анализа. Его широко используют для контроля технологических процессов и готовой продукции на предприятиях цветной и черной металлургии, в машиностроении, в атомной, автомобильной, авиационной промышленности, в геологии, при обогащении руд полезных ископаемых, в криминалистической экспертизе и в других областях народного хозяйства.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА АЭС

1.1. Сущность метода

В основе современной спектроскопии лежит квантовая теория, согласно которой атомы могут обладать только строго определенными *дискретными запасами внутренней энергии*: E_0 , E_1 , E_2 и т.д. Уровень с наименьшей энергией называют **основным** или **нормальным** состоянием (уровнем) – E_0 , а все другие – **возбужденными**. Испускание света атомами происходит за счет изменения их энергии.

Если к атому в невозбужденном (нормальном) состоянии с минимальной энергией E_0 подвести энергию (например, в результате столкновения с быстролетающими электронами, энергия которых достаточна для возбуждения), то атом возбуждается, т.е. переходит на более высокий энергетический уровень: E_1 , E_2 и т.д. Через короткое время ($\sim 10^{-8}$ с) атом самопроизвольно возвращается в нормальное или какое-то более низкое возбужденное состояние. Освобождающаяся при этом энергия ΔE излучается в виде светового кванта $\Delta E = h\nu$. Каждому переходу соответствует **мономатическая** спектральная линия, которая характеризуется частотой ν

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_1 - E_0}{h} \quad (1.1)$$

или волновым числом $\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{ch} = \frac{E_1 - E_0}{ch}, \quad (1.2)$$

где E_1 и E_0 – энергия атома в возбужденном и нормальном состояниях.

Спектр, обусловленный переходами частиц из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией, называют **спектром испускания**. Спектры, испускаемые термически возбужденными частицами, называют **эмиссионными**. **Эмиссионный спектр** – это распределение интенсивностей испускания термически возбужденных частиц по длинам волн.

Линии в спектре, соответствующие переходам между первым возбужденным уровнем и основным, являются наиболее интенсивными и называются **резонансными**.

Атомные спектры характеризуются *линейчатой структурой*. Они состоят из большого числа дискретных спектральных линий, объединенных в отдельные спектральные серии. Положение линий в пределах каждой серии подчиняется определенным закономерностям.

Название «спектральная линия» возникло исторически. В случае визуального или фотографического способа регистрации при

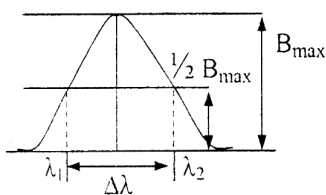


Рис. 1.1. Схема контура линии атомного спектра

ширине порядка 10^{-3} нм она воспринималась как линия. Применение современных регистрирующих устройств на основе компьютеров позволяют трактовать ее как спектральную полосу, имеющую вполне измеримую ширину и определенную форму (рис. 1.1).

Основными характеристиками спектральной линии являются: частота (ν , с^{-1}), длина волны (λ , нм), волновое число ($\tilde{\nu}$, см^{-1}), интенсивность и ширина. Первые три характеристики взаимосвязаны: $\nu \cdot \lambda = c$; $\tilde{\nu} = 1/\lambda$. Под интенсивностью в спектре испускания понимают энергию, переносимую излучением в единицу времени. Шириной спектральной линии ($\Delta\lambda$, нм или $\Delta\nu$, с^{-1}) называют ширину ее контура, измеренную на половине максимального значения интенсивности – B_{max} (рис. 1.1).

Спектры индивидуальных атомов можно наблюдать только в газовой фазе при относительно небольших давлениях. Устройства, в которых вещество переводится в атомарное состояние в газовой фазе, называют атомизаторами. В плазме источника света наиболее вероятны *неупругие соударения атомов* с быстрыми частицами (электронами, атомами, ионами), имеющими достаточную кинетическую энергию, называемые *ударами первого рода*. При этом часть этой кинетической энергии, равная по величине энергии возбуждения, передается атому, который переходит в возбужденное состояние.

Рассмотрим два электронных уровня с энергиями E_n (нижний) и E_m (верхний). Переход $m \rightarrow n$ ведет к испусканию (эмиссии) электромагнитного излучения с частотой

$$\nu_{mn} = (E_m - E_n) / h.$$

Пусть концентрация атомов (число атомов в единице объема) в состоянии E_n равна N_n , а в состоянии E_m – N_m . Тогда число спонтанных s переходов в единице объема в единицу времени определяется выражением:

$$s = N_m \cdot A_{mn}.$$

Коэффициент, равный отношению числа фотонов s , спонтанно (самопроизвольно) испущенных за единицу времени, к числу частиц, находящихся в возбужденном состоянии N_m , называют **вероятностью спонтанного излучения**, или коэффициентом Эйнштейна (A_{mn}) для спонтанного испускания. Интенсивность спектральной линии I_{mn} , соответствующей спонтанному переходу с уровня m на уровень n , равна:

$$I_{mn} = h\nu_{mn} \cdot A_{mn} \cdot N_m, \quad (1.3)$$

где $h\nu_{mn}$ – энергия кванта;
 A_{mn} – коэффициент Эйнштейна;
 N_m – концентрация атомов в возбужденном состоянии.

В атомизаторе при высокой температуре происходит плавление, испарение вещества, диссоциация молекул на атомы и возбуждение последних в результате соударений с высокотемпературными частицами.

В большинстве источников света эмиссионного спектрального анализа, работающих при атмосферном давлении, плазма находится в состоянии локального термодинамического равновесия (ЛТР). Это значит, что при большой плотности паров частота упругих столкновений всех частиц плазмы (атомы, молекулы, ионы, электроны) между собой так велика, что между ними происходит полный и беспрепятственный обмен кинетической энергией. В результате плазму можно характеризовать одним значением температуры T . При термодинамическом равновесии заселенность возбужденных уровней описывается **уравнением Больцмана**:

$$N_m = N_o \cdot \frac{q_m}{q_n} \cdot e^{-E_m/kT}. \quad (1.4)$$

Выражение (1.3) для интенсивности линии при спонтанном переходе с уровня m на уровень n с учетом (1.4) приобретает следующий вид:

$$I_{mn} = A_{mn} \cdot N_o \cdot \frac{q_m}{q_n} \cdot e^{-(E_m - E_n)/kT} \cdot h\nu_{mn}, \quad (1.5)$$

где I_{mn} – интенсивность линии при переходе электрона с уровня m на уровень n ;
 N_0 и N_m – концентрация атомов в основном и возбужденном состояниях;
 q_m , q_n – статистические веса, характеризующие степень вырождения соответствующих уровней;
 E_m и E_n – энергии уровней m и n ;
 A_{mn} – вероятность спонтанного испускания при переходе с уровня m на уровень n ;
 $h\nu_{mn}$ – энергия кванта;
 T – равновесная температура, К;
 k – постоянная Больцмана $1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж К $^{-1}$.

Из уравнения (1.5) в предположении постоянства T , казалось бы, вытекает прямо пропорциональная зависимость интенсивности линии I от количества атомов N_m , которое непосредственно связано с концентрацией элемента в пробе. Однако на величину I влияют процессы ионизации атомов и самопоглощения, искажающие эту зависимость.

Ионизация атомов ($M \leftrightarrow M^+ + e^-$) приводит к уменьшению числа излучающих частиц (возбужденных атомов). Равновесие реакции ионизации смещается вправо при снижении концентрации вещества в газовой фазе, а также при повышении температуры. Поэтому с повышением температуры интенсивность спектральной линии сначала возрастает в соответствии с (1.5), а затем уменьшается. С учетом ионизации интенсивность спектральной линии определяется по уравнению

$$I_{mn} = A_{mn} \cdot (1 - X) \cdot N_0 \cdot \frac{q_m}{q_n} \cdot e^{-(E_m - E_n)/kT} \cdot h\nu_{mn}, \quad (1.6)$$

где X – степень ионизации, которая количественно выражается отношением числа ионов (N^+) к общему числу частиц, заполняющих дуговой разряд

$$X = \frac{N^+}{N_0 + N^+}. \quad (1.7)$$

Уравнение (1.6) включает практически все параметры, от которых зависит интенсивность спектральной линии. Оно лежит в основе всех вариантов метода АЭС: пламенной спектроскопии (фотометрии пламени), спектрографического и спектрометрического методов.

1.2. Основы количественного спектрального анализа

В условиях стационарного состояния число атомов элемента в плазме пропорционально концентрации этого элемента в пробе:

$$N_o = a \cdot c. \quad (1.8)$$

С учетом этого уравнение (1.5) примет вид:

$$I_{mn} = a \cdot c \cdot A_{mn} \cdot \frac{q_m}{q_n} \cdot e^{-(E_m - E_n)/kT} \cdot h \nu_{mn}. \quad (1.9)$$

При постоянстве температуры и других условий возбуждения уравнение (1.9) принимает вид:

$$I_{mn} = a' \cdot c, \quad (1.10)$$

где a' – коэффициент, зависящий от параметров разряда, условий поступления вещества в плазму и констант, характеризующих возбуждение и последующие переходы.

Однако не все кванты, испускаемые возбужденными частицами, достигают приемника света. Часть квантов света может быть поглощена невозбужденными атомами. Этот процесс называется **самопоглощением**. С увеличением концентрации вещества самопоглощение возрастает. Это учитывается в уравнении **Ломакина-Шайбе**, которое хорошо описывает концентрационную зависимость интенсивности спектральной линии:

$$I_{mn} = a' \cdot c^b, \quad (1.11)$$

где b – коэффициент самопоглощения, учитывающий поглощение квантов света невозбужденными атомами.

Прологарифмировав уравнение (1.11), получаем

$$\lg I = \lg a' + b \lg c. \quad (1.12)$$

Если содержание элемента колеблется в пределах 2–3-х порядков, то зависимость $\lg I = f(\lg c)$ имеет линейный вид. Уравнение (1.12) является основой количественного спектрального анализа.

Интенсивность спектральных линий зависит от ряда неконтролируемых факторов (колебания напряжения в сети, изменения расстояния между электродами, изменения условий испарения пробы и т.д.). В связи с этим, в основе большинства современных методов количественного анализа лежит измерение относительной интенсивности спектральных линий определяемого элемента и элемента сравнения, находящегося в той же пробе в

постоянной концентрации. Обозначив интенсивности линий определяемого элемента и элемента сравнения I_1 и I_2 , соответственно, можно найти их отношение с учетом уравнения Ломакина-Шайбе (1.11)

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{a_1 \cdot c_1^{b_1}}{a_2 \cdot c_2^{b_2}}. \quad (1.13)$$

При условии $a_1 = a_2$, $b_1 = b_2$ и $c = \text{const}$ (это необходимое требование при использовании элемента сравнения) соотношение (1.13) принимает вид:

$$\frac{I_1}{I_2} = a' \cdot c^b \quad \text{или} \quad \lg \frac{I_1}{I_2} = b \lg c + \lg a', \quad (1.14)$$

где

$$a' = \frac{a_1}{a_2 \cdot c_2^b}.$$

2. АППАРАТУРА

Простейшая блок-схема установки для спектрального анализа (рис. 2.1) состоит из следующих основных узлов: 1 – источник света; 2 – атомизатор; 3 – монохроматор; 4 – приемник излучения; 5 – регистрирующее устройство.

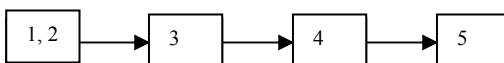


Рис. 2.1. Принципиальная схема оптического спектрометра

Особенностью метода АЭС является отсутствие отдельного внешнего источника излучения как такового. Сама проба служит источником излучения. Атомизация и возбуждение атомов происходят в атомизаторе одновременно.

2.1. Многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС)

Приемниками излучения являются устройства, в которых происходят изменения под действием излучения. Они характеризуются *спектральной чувствительностью* –

способностью воспринимать излучение различной длины волны.

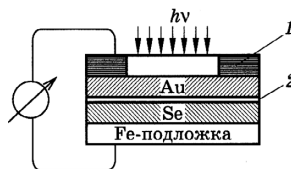
До последней четверти прошлого века типичной для АЭС была регистрация спектров на фотопластинках и с помощью фотоэлементов, действие которых основано на явлении внешнего фотоэффекта.

Использование для регистрации многоэлементных твердотельных детекторов излучения (ТДИ) – линейных и матричных – произвело подлинную революцию в АЭС. Это позволило не только сократить в десятки раз время выполнения анализа, но и дало возможность существенно улучшить все его параметры: снизить пределы обнаружения аналитов, повысить точность, эффективно учитывать спектральные наложения [6].

Работа **фотоэлемента с внутренним фотоэффектом** основана на вентильном эффекте запирающего слоя, который образуется на границе между двумя полупроводниками или полупроводником и металлом и пропускает электроны только в одном направлении. В селеновом фотоэлементе (рис. 2.2) электроны селенового слоя под действием света возбуждаются и через запирающий слой проходят в покрывной электрод (пленка золота). Покрывной электрод заряжается отрицательно, а селеновый слой – положительно. При замыкании такой системы во внешней цепи возникает ток без участия внешнего источника напряжения. Аналогично устроен и кремниевый фотодиод.

Рис. 2.2. Фотоэлемент с внутренним фотоэффектом:

- 1 – контактное кольцо
- 2 – запирающий слой



В настоящее время производятся кремниевые фотодиоды, чувствительные к излучению в отдельных спектральных областях. Для одновременного измерения интенсивностей во всей области спектра от 190 до 1100 нм служат многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС) на основе многокристалльных сборок линеек фотодиодов (массивы фотодиодов, диодные линейки).

МАЭС используется с разными источниками возбуждения излучения – дугой постоянного и переменного тока, искрой, лазером, индуктивно связанной плазмой, дуговым плазмотроном и разными спектральными приборами – призмными и

дифракционными, отечественными и зарубежными. В 2001 г. он включен в Государственный реестр средств измерений РФ под № 21013-01 [10].

Атомно-эмиссионные спектры, получаемые с помощью большинства существующих и создаваемых для АЭС спектральных приборов с одномерной дисперсией, обладают большой протяженностью (15–50 см и более). Они часто имеют неплоскую поверхность фокусировки, наблюдаются в области длин волн 160–900 нм, имеют большое количество спектральных линий шириной 20–30 мкм, высотой 1–20 мм и диапазоном изменения интенсивности 10^4 – 10^6 . Современный уровень решения задачи регистрации таких спектров состоит в использовании гибридных сборок из многих фотодетекторных линеек в бескорпусном (кристалльном) исполнении, расположенных на термостабилизированном монолитном основании. При этом для каждого типа спектрального прибора изготавливается своя сборка, отличающаяся количеством линеек, расположенных по соответствующей поверхности фокусировки спектра (рис.2.3).

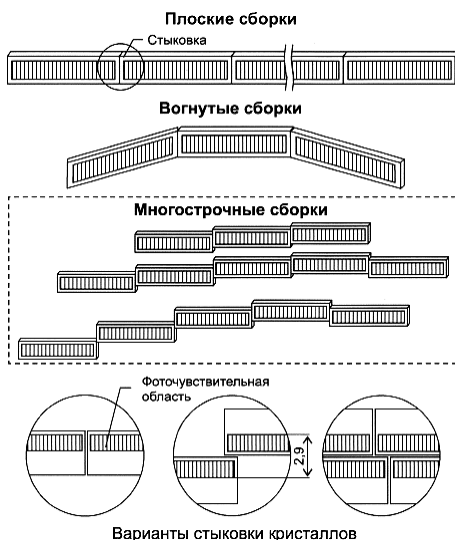


Рис.2.3. Основные типы многокристалльных сборок

Для построения гибридных сборок создана базовая линейка

фотодиодов БЛПП-369 с фотоэлектрическими, геометрическими и конструктивными характеристиками, пригодными для регистрации атомно-эмиссионных спектров [11] (рис.2.4).

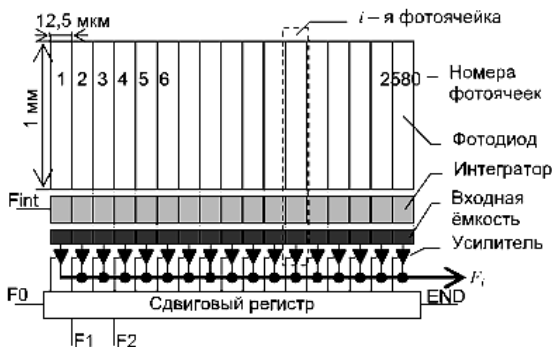


Рис.2.4. Схема линейки фотодиодов БЛПП-369 с интегрирующими, усилительными и управляющими элементами

Линейка содержит 2612 фотодиодов с шагом размещения 12,5 мкм, высотой 1 мм, динамическим диапазоном 10^4 и выполнена в виде кремниевого кристалла длиной 33 мм. Расстояние фоточувствительной зоны до краев кристалла – 0,2 мм. С целью создания многокристальных сборок контакты линейки выведены на одну сторону кристалла и соединяются с разъемами электронной платы с помощью гибких полиамидных шлейфов. Фотодиоды линейки БЛПП-369 чувствительны к излучению в области 160–1100 нм [16].

Разработаны методы построения гибридных многокристальных сборок линеек фотодиодов, в том числе сборок без «мертвых» зон, позволившие решить проблему создания линейных детекторов оптического излучения большого размера для оснащения подавляющего большинства спектральных приборов, применяемых в АЭС [12].

На рис. 2.5. представлена структурная схема многоканального анализатора [9]. Анализатор включает в себя многокристальную сборку, блок электронной регистрации, блок питания и компьютер. Изображение спектра, получаемое на выходе, формируется на фоточувствительной поверхности многокристальной сборки.



Рис.2.5. Структурная схема анализатора МАЭС

Фотодиоды линеек в многокристалльных сборках регистрируют спектр одновременно. Полученные сигналы с помощью 16-разрядного АЦП преобразуются в цифровые значения, которые передаются в компьютер и подвергаются дальнейшей обработке как зарегистрированный спектр.

Измерение интенсивностей спектральных линий осуществляется в единицах условной шкалы (%) и предусматривает интегрирование фотооткликов нескольких фотодиодов, находящихся в зоне спектральной линии, с вычитанием интенсивности фона в их окрестности. Измерительный канал МАЭС – совокупность взаимосвязанных элементов его фотоэлектронной системы, обеспечивающая преобразование интенсивности входного излучения, падающего на один фотодиод, в выходной электрический сигнал, преобразованный в цифровую форму. Реально наблюдаемая зависимость выходного сигнала от интенсивности излучения является нелинейной и индивидуальной для каждого измерительного канала, что может увеличивать погрешность измерения интенсивности спектральных линий. Структура линеек фотодиодов БЛПП-369 позволяет электронным способом в отсутствие излучения получить соотношение между значением выходного сигнала и напряжением на входе схемы измерения, т.е. осуществить её калибровку в автоматическом режиме [18]. Остаточная нелинейность измерительных каналов не

превышает 0,5%. Высокоскоростной вариант МАЭС обеспечивает регистрацию последовательности из нескольких тысяч спектров со временем экспозиции до 1 мс в процессе возбуждения излучения пробы [20]. В таблице 2.1 приведены значения достигнутых характеристик МАЭС, которые удовлетворяют требованиям, предъявляемым к современным системам регистрации атомно-эмиссионных спектров.

Т а б л и ц а 2.1.

**Характеристики анализаторов МАЭС
(ТУ 25-7401-11855928-01)**

№п/п	Показатель МАЭС, ед. измерения	Уровень показателя
1	Тип детектора	Линейка фотодиодов
2	Рабочий спектральный диапазон, нм	160–1100
3	Количество измерительных каналов	2580–72000
4	Размеры фотодиода, мкм	12,5–1000
5	Динамический диапазон выходных сигналов	10 ⁴
6	Время экспозиции, мс	10–10000
7	Время экспозиции с цифровым накоплением	не ограничено
8	Среднее квадратическое отклонение выходного сигнала при времени экспозиции 250 мс, %	0,03
9	Дрейф выходного сигнала при времени экспозиции 250 мс в течение 1 часа, %	0,5
10	Диапазон измерения интенсивности спектральных линий, ед. условной шкалы (%)	0,03–100
11	Относительное среднее квадратическое отклонение интенсивности спектральной линии при времени экспозиции 250 мс и при интенсивности линии менее 1%, %	3
12	Среднее квадратическое отклонение интенсивности спектральной линии при времени экспозиции 250 мс при интенсивности линии менее 1%, %	0,03
13	Управление	ПК

2.2. Программное обеспечение работы МАЭС – «Атом»

Программное обеспечение (ПО) «Атом» [13], управляющее многоканальным анализатором МАЭС, работает в среде «Microsoft Windows XP/7», «2000XP/Vista/». Графический оконный интерфейс

(рис. 2.6), свободный диалоговый режим работы, реализация практически всех известных алгоритмов обработки спектральных данных, а также возможность решения большинства задач количественного, полуколичественного и качественного АЭС анализа с использованием справочной информации (баз данных по спектральным линиям, сплавам, нормативам и образцам сравнения) обеспечили анализатору МАЭС заслуженное признание и разнообразное применение.

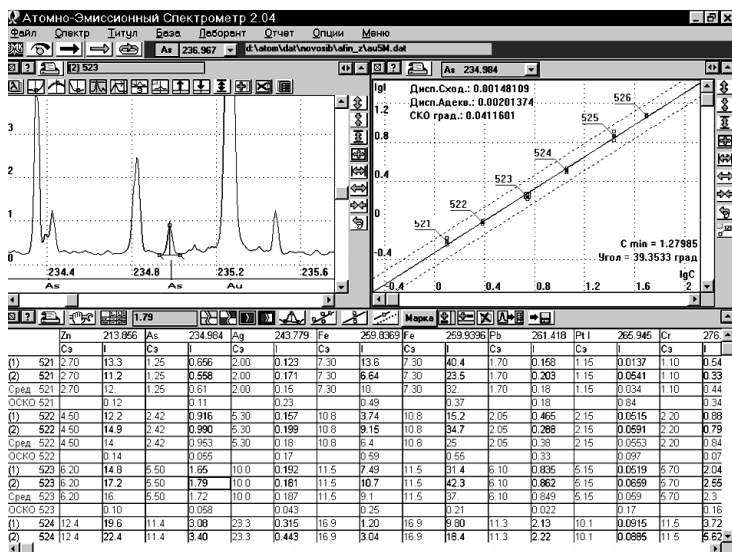


Рис.2.6. Интерфейс ПО «Атом»

Программа «Атом» считает зарегистрированный МАЭС участок спектра основным информационным элементом наряду с заданными для расчетов спектральными линиями (рис. 2.7). Каждому спектру присваивается индивидуальная формула профилирования – зависимость длины волны от номера фотодиода. В программу встроен автоматизированный модуль выполнения профилирования для всех типов спектрометров – призмных и дифракционных. Вычисление интенсивностей аналитических линий возможно несколькими способами: интегрированием сигналов фотодиодов, аппроксимацией функцией Гаусса и др.

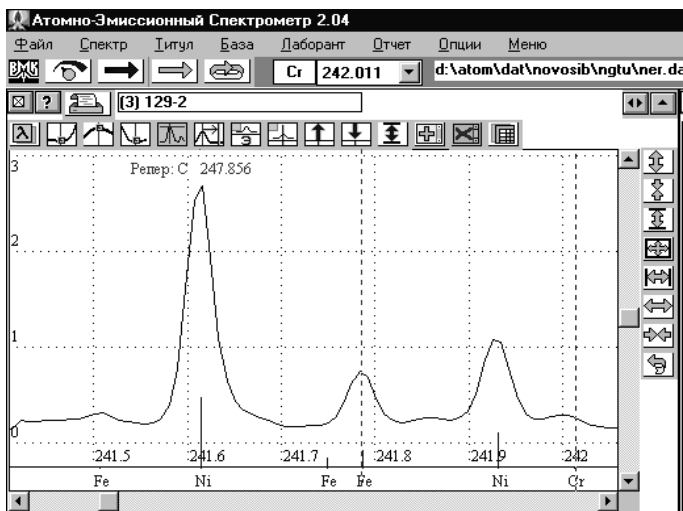


Рис.2.7. Фрагмент спектра легированной стали

После расчета интенсивностей спектральных линий строятся градуировочные зависимости (рис. 2.8) и вычисляются концентрации аналитов.

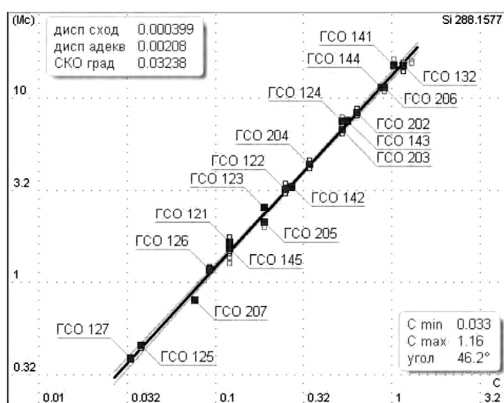


Рис.2.8. Градуировочный график для аналитической линии кремния 288,1577 нм, построенный по ГСО алюминия технического

По окончании вычислений данные выводятся на экран в табличной форме (рис. 2.6) и сохраняются в базе данных и в памяти компьютера.

Программа «Атом» обеспечивает:

- управление всеми приборами комплекса АЭС, выбор параметров и синхронизацию включения внешних устройств;
- отображение спектров в любом масштабе (обзор всего спектра, участка спектра, отдельной линии), совмещение изображений нескольких спектров для визуального сравнения, отображение градуировочных графиков и таблиц результатов;
- расчет параметров и статистическую обработку градуировочных графиков;
- математический учет взаимного влияния элементов;
- последующую многократную обработку сохраненных данных с добавлением новых аналитических линий и изменением параметров вычислений;
- исследование изменения интенсивности линий в течение времени экспозиции, снижение пределов обнаружения элементов за счет учета их фракционного поступления в плазму разряда;
- автоматическую коррекцию температурного дрейфа спектра в процессе анализа;
- доступ к базам данных: спектральных линий элементов таблицы Менделеева, состава сплавов, стандартных образцов и результатов анализа;
- возможность передачи данных в стандартные программы типа Excel, а также в базы данных предприятий потребителей;
- контроль аналитической деятельности, построение карт Шухарта;
- автоматизацию процесса поверки МАЭС;
- операции со спектрами (сложение, вычитание, умножение на коэффициент).

Кроме того, используя полученные для аналитических линий результаты, программа позволяет решать ряд ***вспомогательных задач***:

- определять марку/тип материала пробы в соответствии с заданными критериями;
- использовать нормативы методик для контроля сходимости;
- вычислять суммы концентраций заданных групп элементов;
- расширять диапазон определяемых концентраций путем объединения результатов нескольких линий одного элемента.

Благодаря возросшей производительности современных

компьютеров появилась возможность полностью записывать поведение спектральной линии во время экспозиции. В методиках, основанных на испарении проб из кратера графитового электрода, можно использовать деление примесей на легко-, средне- и труднолетучие путем указания индивидуального времени регистрации для каждого элемента и, таким образом, снижать пределы обнаружения элементов.

В методиках с непрерывной подачей порошковых проб (просыпка, плазмотрон) время пролета частицы через зону возбуждения излучения характеризуется значениями 2–5 мс. При общем времени экспозиции 15–20 с возможно записать и обработать до 10000 фрагментов спектров, содержащих линии аналитов, с экспозицией 1–4 мс. Наблюдая и учитывая только «вспышки» спектральных линий, можно получить снижение пределов обнаружения до 100 раз [19] относительно обычного способа регистрации спектров с усреднением по времени.

ПО «Атом» соответствует современным требованиям к построению программных продуктов и позволяет в полной мере использовать достижения в области АЭС. Применяемые в программе алгоритмы вычислений обеспечивают высокое качество результатов анализа, они получили высокую оценку как пользователей МАЭС, так и экспертов различных ведомств. Программа постоянно совершенствуется и дополняется новыми функциями, которые активно применяются в спектральных лабораториях.

2.3. Атомно-эмиссионные спектрометры с МАЭС

Спектрометры с МАЭС создавались на основе существующих или новых спектральных приборов [17]. В первом случае в состав спектрального прибора, имеющегося в аналитической лаборатории, вместо традиционной системы регистрации спектров на основе фотопластинок или ФЭУ устанавливали МАЭС с последующей частичной оптимизацией оптической системы и конструкции прибора (рис.2.9).



Рис.2.9. Спектрометр ДФС-452 после установления на него МАЭС

Во втором случае оптическая система многоканального спектрометра и многокристальная сборка анализатора проектировались одновременно с полной оптимизацией их характеристик. В ряде случаев удалось расширить рабочий спектральный диапазон существующих спектральных приборов, увеличить их разрешающую способность и светосилу, а также снизить уровень фона [14, 17].

Улучшение характеристик достигается благодаря более широкому диапазону спектральной чувствительности МАЭС (160–1100 нм) в сравнении с фотопластинками и ФЭУ, возможности расположения линеек фотодиодов по криволинейной поверхности, компактности применяемых сборок и другим факторам. В результате ввода и визуализации спектров в реальном времени (от 10 до 1000 спектров в секунду) можно оперативно проводить юстировку оптической системы спектрального прибора без использования дополнительного оборудования. Путём удаления корректирующих линз, используемых для получения плоской фокальной поверхности спектра на выходе оптических систем спектрографов ДФС-458С, рабочий спектральный диапазон расширен до 192–370 нм для УФ решетки (раньше 230–350 нм), в

два раза увеличена разрешающая способность на краях диапазона и существенно снижен уровень фона в спектре [8].

За счёт установки на выходе спектрографов ДФС-8, ДФС-13 и PGS-2 специальной цилиндрической линзы на порядок увеличена интенсивность спектральных линий. Путём небольшого изменения переднего отрезка и угла падения излучения на вогнутую дифракционную решётку квантометров МФС-3 (и подобных им) расширен рабочий спектральный диапазон в 1,5 раза.

Примером нового спектрального прибора, построенного с учетом параметров МАЭС, является стационарный светосильный многоканальный спектрометр высокого разрешения «Гранд» [15, 17] (рис. 2.10).



Рис.2.10. Спектрометр «Гранд»

Он создан по оптической схеме Пашена-Рунге на основе отражательной нарезной неклассической вогнутой дифракционной решётки и двух многокристалльных сборок с 12-ю и 8-ю линейками фотодиодов, установленных по дуге с радиусом 500 мм (рис.2.11) Спектрометр рассчитан для работы в диапазоне 190–470 нм.

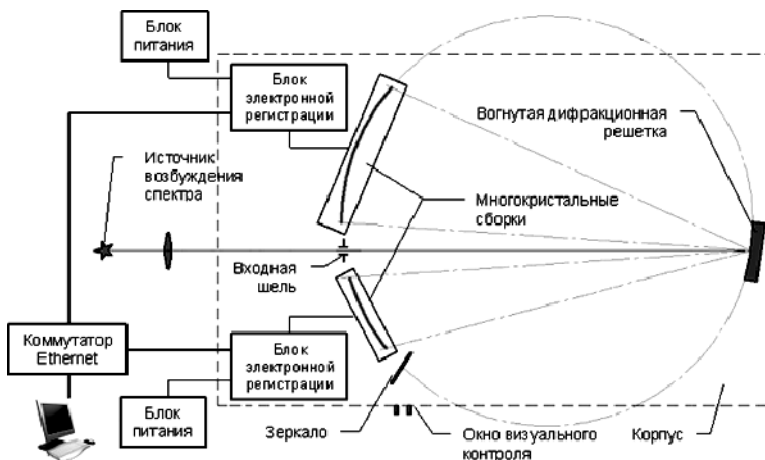


Рис.2.11. Принципиальная схема спектрометра «Гранд»

Использование МАЭС в качестве системы регистрации спектров даёт возможность корректного сравнения таких характеристик спектральных приборов, как спектральный диапазон и разрешение. Известно, что ширина спектральных линий атомно-эмиссионных спектров, возбуждаемых в электрической дуге, составляет 0,001–0,002 нм [5], что существенно меньше пределов разрешения спектральных приборов, применяемых в АЭС. Поэтому ширина спектральных линий, зарегистрированных такими приборами, определяется их разрешением. Программа «Атом» обеспечивает оценку спектрального разрешения, характеризуемого шириной спектральной линии на полувысоте, в реальном времени. Основные характеристики спектрометра «Гранд» приведены в таблице 2.2.

Использование спектрометров с МАЭС открывает широкие возможности количественного спектрального анализа. Среди них – широкий круг объектов анализа и определяемых элементов, низкие пределы обнаружения элементов и широкий диапазон рабочих концентраций, низкие погрешности анализа, автоматизация использования табличных данных и создание баз данных результатов. Аналитик может провести детальное изучение контура и окрестностей спектральной линии, получить максимальную информацию о спектральных [7] и не спектральных влияниях.

Т а б л и ц а 2.2.

**Характеристики спектрометра «Гранд»
(ТУ 4434-932-11855928-20070)**

№п/п	Характеристика показателя	Уровень показателя
1	Количество измерительных каналов	51600
2	Рабочий спектральный диапазон, нм	190–350 и 385–470
3	Спектральное разрешение при ширине входной щели 15 мкм, нм	0,012
4	Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0,3–0,42
5	Относительное отверстие	1:16
6	Динамический диапазон (при однократной регистрации спектра)	10 ⁴
7	Сдвиг спектральных линий без коррекции профилирования по реперным линиям, нм/°С	0,002
8	Минимальное время экспозиции, мс	80
9	Дифракционная решетка (вогнутая, нарезная): – частота штрихов, штр/мм – радиус кривизны, мм – рабочий порядок спектра	2400 1000 первый

Аналитические возможности спектрометров с МАЭС обусловлены как возможностями ПО «Атом», так и аппаратной частью: свойствами линеек фотодиодов и электрической схемы в целом. Анализаторы МАЭС широко используются в научных исследованиях и на производстве, криминалистике и при обучении сотрудников аналитических лабораторий. Основными объектами анализа являются: стали, чугуны, алюминиевые, цинковые, свинцовые, медные и др. сплавы, природные геологические пробы, продукция глиноземного и ферросплавного производств, чистые металлы (медь, алюминий, золото, серебро, платина и пр.), порошковые пробы различного происхождения. Как правило, порядок выполнения спектральных анализов регламентируется либо соответствующим ГОСТом на метод анализа, либо специально разработанной методикой проведения измерений. В соответствии с методикой аналитик задает аналитические линии, рабочие диапазоны концентраций, нормативы контроля повторяемости и внутрилабораторной прецизионности, а МАЭС автоматизирует весь процесс анализа от получения спектров до выдачи результатов.

2.4. Дуговой источник возбуждения (генератор Везувий)

В процессе внедрения анализаторов МАЭС в существующие комплексы для АЭС путём замены фотопластинок и ФЭУ часто возникали трудности получения результатов определения элементов с необходимыми метрологическими характеристиками, указанными в методиках выполнения измерений. Они были связаны в основном с низкой стабильностью работы применяемых генераторов дугового и искрового разрядов, разработанных более 30 лет назад. Их элементная база и схемотехнические решения устарели, а большие габариты и вес, создаваемые ими уровень шума и нагрев помещения не устраивали пользователей.

Современная база электронных компонентов позволяет преобразовать напряжение сети 220 В с частотой 50 Гц в напряжение с частотой 20–100 КГц, а использование активных регуляторов тока позволяет создавать компактные приборы с высокой стабильностью дугового и искрового разрядов. Такие генераторы носят название среднечастотных или преобразовательного типа. Первым из них стал дуговой генератор «Везувий» (1997 г.). Опыт его использования на предприятиях промышленности и цветной металлургии наряду с достоинствами (малые габариты и вес, бесшумность, высокая стабильность работы и КПД) выявил и недостатки: отсутствие компьютерного управления (возможности программного выбора режимов работы и их параметров), отсутствие ряда необходимых пользователям режимов (дуга переменного тока 50 Гц и искровой разряд). Они были устранены в генераторе «Везувий-2» (2005 г.) [17]. На рисунке 2.12 показан внешний вид генератора Везувий-2».

Генератор работает в дуговом, искровом и комбинированном (искра + прерывистая дуга) режимах. Во всех дуговых режимах он обеспечивает стабилизированный ток дуги заданной полярности в диапазоне 1–25 А. Дискретность задания тока 0,1 А. Связь генератора с компьютером осуществляется посредством широко распространённого интерфейса Ethernet-100 и семейства протоколов TCP/IP. Это позволяет подключить к одной сетевой карте компьютера генератор и анализатор МАЭС и осуществить их запуск одной командой, что обеспечивает возможность синхронизации процессов возбуждения спектра и его регистрации. Возможна работа генератора в автономном режиме (без компьютера).

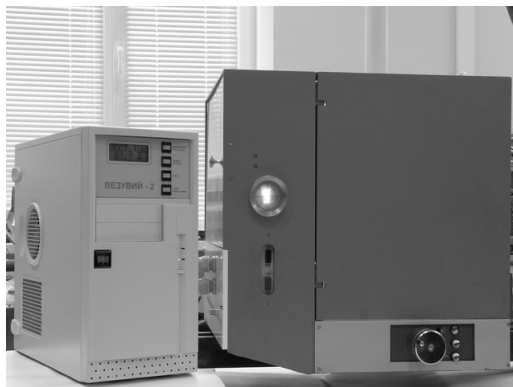


Рис. 2.12. Внешний вид генератора «Везувий-2»

Установка режима (одного из 12-ти предварительно записанных в память генератора) осуществляется с помощью кнопок и жидкокристаллического дисплея, расположенных на передней панели генератора. На рис. 2.13–2.16 представлены режимы работы генератора Везувий.

Настройка режима работы генератора Везувий-3

Название анализа: Анализ прилиесей в порошках

Описание: +8A =5с, +13A =20с

Настройки параметров

Тип разряда: Дуговой Ступеней: 2

Ступень	1	2
Ток, А	+ 8.0	+ 13.0
Длительность, сек	5.0	20.0
Импульс, мс	10.0	10.0
Пауза, мс	0.0	0.0
Частота, Hz	0.00 Hz	0.00 Hz
Средний ток, А	8.00 А	13.00 А

OK Отмена

Рис. 2.13. Двухступенчатый режим работы генератора «Везувий», рабочий электрод – катод, постоянный ток

Настройка режима работы генератора Везувий-3

Название анализа: Анализ металлов - Дп

Описание: ~15A 1/10мс, ~10A 1/10мс

Настройки параметров

Тип разряда: Дуговой Ступеней: 2

Ступень	1	2
Ток, А	≈ 15.0	≈ 10.0
Длительность, сек	5.0	20.0
Импульс, мс	1.0	1.0
Пауза, мс	10.0	10.0
Частота, Hz	45.45 Hz	45.45 Hz
Средний ток, А	1.36 А	0.91 А

OK Отмена

Рис.2.14. Двухступенчатый режим работы генератора «Везувий», переменный ток

Настройка режима работы генератора Везувий-3

Название анализа: Комбинированный режим

Описание: -20A 1/9мс-1000В, -12A 1/9мс-800В

Настройки параметров

Тип разряда: Комбинированный Ступеней: 2

Ступень	1	2
Ток, А	— 20.0	— 12.0
Длительность, сек	5.0	20.0
Импульс, мс	1.0	1.0
Пауза, мс	9.0	9.0
Напряжение искры, В	1000	800
Частота, Hz	100.00 Hz	100.00 Hz
Средний ток, А	2.00 А	1.20 А

OK Отмена

Рис.2.15. Двухступенчатый режим работы генератора «Везувий», рабочий электрод анод, постоянный ток

Настройка режима работы генератора Везувий-2

Название анализа: Прерывистый для порошков №1

Описание: обжиг с частотой 100 Гц

Настройки параметров

Тип разряда: Дуговой Ступеней: 3

Тип тока: Прерывистый

Ступень	1	2	3
Ток, А	+ 10.0	- 10.0	- 20.0
Время, сек	2	2	55
Время импульса, мс	5	10	10
Время паузы, мс	5	10	10
Частота, Hz	100.00 Hz	50.00 Hz	50.00 Hz
Средний ток, А	5.00 А	-5.00 А	-10.00 А

Заккрыть

Рис.2.16. Трехступенчатый режим работы генератора «Везувий», постоянный ток

Одноступенчатые режимы представлены графически на рис. 2.17–2.19.

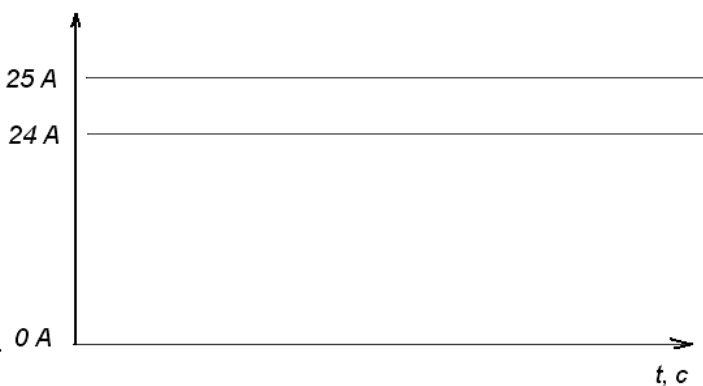


Рис. 2.17. Одноступенчатый режим работы генератора, постоянный ток 24 А

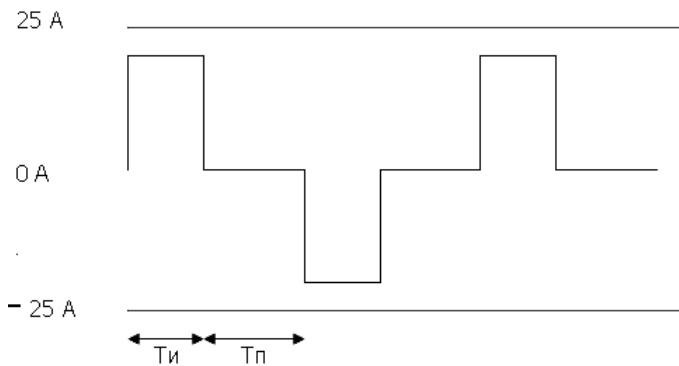


Рис. 2.18. Одноступенчатый режим работы генератора, переменный ток с прямоугольными импульсами и с заданной паузой
($T_{\text{и}}$ – время импульса;
 $T_{\text{п}}$ – время паузы).

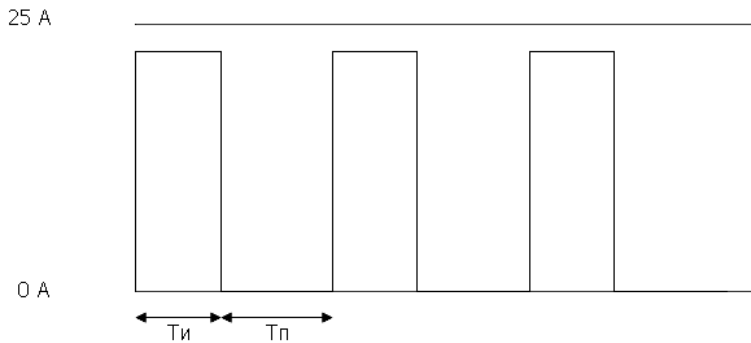


Рис. 2.19. Одноступенчатый режим работы генератора, постоянный ток с прямоугольными импульсами и с заданной паузой
($T_{\text{и}}$ – время импульса;
 $T_{\text{п}}$ – время паузы).

3. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

3.1. Определение качественного состава образцов разной природы методом АЭС с МАЭС

Цель работы – ознакомить студентов с новым способом регистрации спектров и компьютерной обработкой аналитических сигналов при проведении атомно-эмиссионного спектрального анализа. Ознакомить с особенностями работы программы АТОМ и дать навыки по методике проведения качественного анализа с использованием новой приборной базы.

Задача практической работы – определение качественного состава образцов неизвестного состава разной природы с целью их идентификации.

3.1.1. Сущность качественного спектрального анализа

Качественный спектральный анализ базируется на том, что присутствие в спектре характерных линий того или иного элемента является критерием наличия этого элемента в анализируемом образце. Можно различать *частный* и *общий* качественный анализ. В первом случае решается задача об установлении наличия в пробе одного или нескольких заранее указанных элементов. Во втором случае имеется в виду установление полного перечня всех элементов, входящих в состав пробы. Необходимость полной расшифровки спектра образца, что заняло бы много времени, необязательна благодаря резонансным линиям, которые часто называют последними. **Последние линии** – это такие линии определяемого элемента, которые последними исчезают из спектра пробы при уменьшении в ней концентрации данного элемента. Последние линии всех элементов хорошо известны. Они приведены в таблицах и атласах спектральных линий [3–5] и в Приложении данного пособия. Таким образом, для полного анализа необходимо определить лишь небольшое число линий в спектре пробы.

В действительности дело обстоит несколько сложнее. Обнаружение в спектре какой-либо одной из последних линий того или иного элемента еще не дает права утверждать, что данный элемент является составной частью исследуемой пробы. Многие линии различных элементов обладают столь близкими длинами волн, что они в спектрограмме накладываются друг на друга и

становятся неразличимыми в отдельности. Если обратиться к таблицам спектральных линий, составленных для элементов по длинам волн, то можно видеть, что на каждые 1–1,5 Å приходится десяток линий различных элементов.

На это обстоятельство при качественном спектральном анализе приходится обращать самое серьезное внимание. Многие из соседних линий в таблице могут не приниматься во внимание по причине различия энергий возбуждения и характера пробы. Анализируя, например, образцы сталей, можно отбросить линии многих редкоземельных элементов, золота, серебра, платины и т.д.

3.1.2. Устройство и работа атомно-эмиссионного спектрометра

Задача спектрального прибора – разложение падающего на него излучения на монохроматические составляющие. Такое разложение часто осуществляется с помощью диспергирующего элемента – призмы или дифракционной решетки.

Основными характеристиками спектральных приборов являются разрешающая способность (разрешающая сила) и светосила.

Разрешающая способность характеризует свойство прибора разделять излучения, отличающиеся по длине волны на малый интервал $\delta\lambda$. Чем меньше этот интервал, т.е. чем более детальное исследование спектра допускает данный прибор, тем больше его разрешающая способность, которую принято выражать не интервалом $\delta\lambda$, а безразмерной величиной $R = \lambda/\delta\lambda$. В приборах, применяемых для большинства спектрально-аналитических задач, разрешающая способность лежит в пределах 5000–50000.

Светосила спектрометра определяет ту эффективность, с которой данный прибор использует падающую на него энергию излучения. В соответствии с этим, светосила определяется геометрическими характеристиками прибора, коэффициентами поглощения и отражения света, присущими его оптическим деталям.

Принципиальная схема спектрального прибора

Современный спектральный прибор состоит из трех основных частей: осветительной I, спектральной (оптической) II и приемно-регистрирующей III (рис. 3.1).

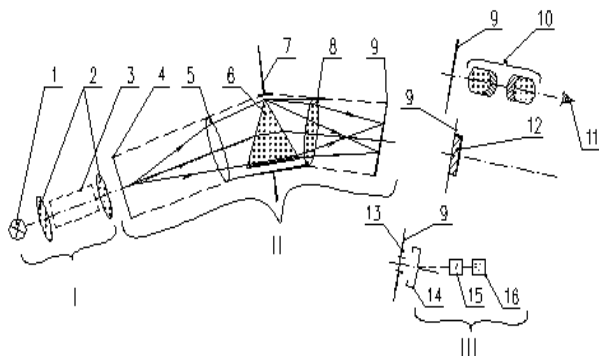


Рис. 3.1. Принципиальная схема спектрального прибора [4]

В *осветительную часть I* входят: источник света 1 и конденсорные линзы или зеркала 2, равномерно освещающие входную диафрагму или же входной зрачок 7 прибора.

Спектральная часть II состоит из входного коллиматора (входная диафрагма 4 и выходной объектив 5), диспергирующей системы 6 (обычно призма или дифракционная решетка, световое отверстие которой, как правило, совмещают с входным зрачком 7 прибора), и выходного объектива 8; в его фокальной плоскости 9 устанавливают переднюю фокальную плоскость окуляра (при визуальном методе регистрации спектра), фотопластинку (при фотографическом методе) или выходную диафрагму (при фотоэлектрическом).

Приемно-регистрирующая часть III состоит при визуальном методе из окуляра 10 зрительной трубы и глаза 11 наблюдателя; при фотографическом – из фотопластинки 12 или фотопленки; при фотоэлектрическом – из фотоприемника 14 (фотоэлемент, фотоумножитель, фотосопротивление, болометр, термоэлемент, оптико-акустический приемник или электронно-оптический преобразователь), установленного за выходной диафрагмой 13, усилительного устройства 15 (включающего в себя, кроме усилителя, детектор, преобразователь частоты и т.п.) и регистрирующего устройства 16 (измерительный прибор, осциллограф, телевизионная трубка, самописец, магнитная запись, цифровая печать и т.п.) [4].

На рис. 3.2. представлена оптическая схема призмного спектрографа ИСП-30.

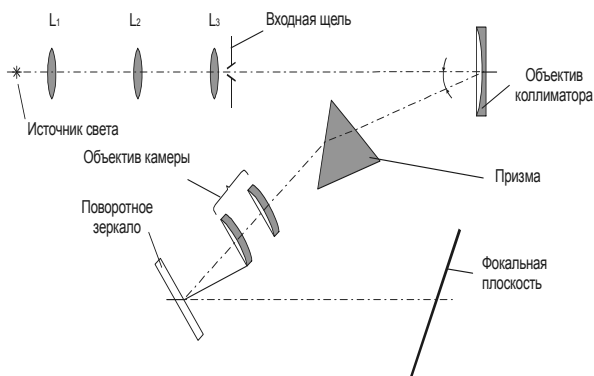


Рис. 3.2. Оптическая схема спектрографа ИСП-30

3.1.3. Возбуждение эмиссионных спектров

Возбуждение спектров элементов происходит при введении исследуемых образцов в зону высокой температуры или сильного электрического поля, или и того и другого вместе. Высокая температура нужна для перехода в газообразную фазу, в которой происходит обмен энергиями между атомами и частицами, движущимися с большими скоростями, а электрическое поле нужно для ускорения частиц.

Для эмиссионного анализа металлов и сплавов помимо искрового и дугового разрядов достаточно широко используются тлеющие разряды в полой катод и в трубках Гримма, а также лазерные факелы или сочетание лазерных факелов с искровым разрядом или индуктивно-связанной плазмой. Для анализа монолитных непроводящих проб применяются лазеры импульсного или непрерывного действия в сочетании с довозбуждением аналитических спектров в искре, дуге или индуктивно-связанной плазме, а также индуктивно-связанная плазма с непосредственным введением в нее небольших кусочков или крупинок анализируемого вещества.

Качественный анализ обычно проводят при использовании дуги

постоянного или переменного тока, поскольку в дуговом разряде энергично происходит возбуждение большинства элементов.

Дуговой разряд (переменного и постоянного токов) обладает эффективной температурой 5000–7000 °С, что обеспечивает возбуждение спектров большинства элементов и позволяет вести анализ непроводящих материалов и тугоплавких образцов.

В работе используется источник возбуждения спектров «Везувий-2», который может работать в режиме дуги переменного тока и в режиме низковольтной искры. Принцип действия источника заключается в преобразовании электрической энергии питающей сети в импульсы разрядного тока заданной формы, амплитуды, полярности и частоты (параграф 2.4), возбуждающие между электродами аналитического промежутка низкотемпературную плазму, излучающую характеристический спектр исследуемого вещества.

Перевод образца в плазменное состояние происходит в специальной разрядной камере – штативе (рис. 3.3).

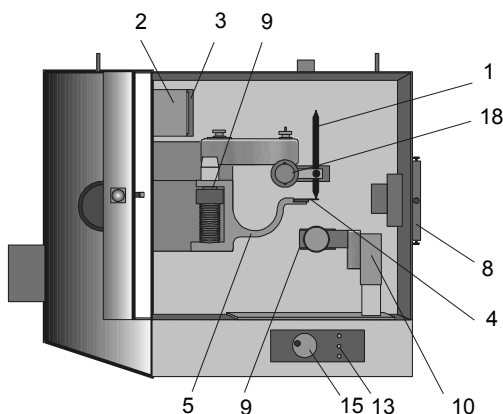


Рис. 3.3. Камера разряда с открытой дверцей

Камера разряда устанавливается на рельсе спектрального прибора. В рабочей камере размещены поворотный держатель 9 верхнего электрода 1, механизм перемещения нижнего электрода 10, закрепленного в тисках 9, держатель конденсатора 8, отражатель

лампы освещения 2 рабочей камеры, упор для включения кнопки блокировки 3. Перемещение пробы в трех взаимно перпендикулярных направлениях осуществляется маховичком 15, снабженным установочной измерительной шкалой с ценой деления 0,01 мм; один оборот маховичка дает передвижку пробе 1 мм. Перемещения пробы производятся с помощью трех кнопок 13, снабженных указателями направления перемещения. Кнопка «Сброс» служит для восстановления работы механизма при неправильном включении кнопок 13.

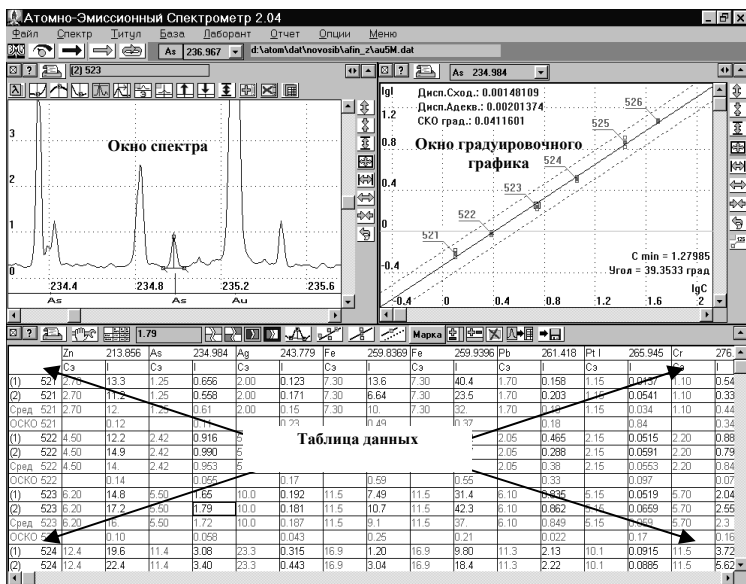
В верхний держатель устанавливается подставной электрод 1 с помощью быстродействующего зажима 18. Откидной упор 5 поворачивается вокруг оси и может занимать два положения: рабочее, при котором площадка 4 находится на оптической оси, и нерабочее, при котором площадка отведена на 90°.

Откидной упор 5 позволяет осуществлять быструю и точную установку конца рабочего электрода от оптической оси спектрального аппарата на расстояние, равное половине аналитического промежутка, чтобы середина промежутка находилась на оптической оси спектрально аппарата.

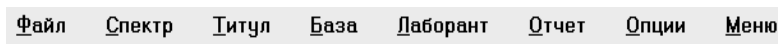
3.1.4. Порядок работы с МАЭС и программой «Атом»

Программа «Атом» представляет собой инструмент для получения и обработки спектральной информации, поступившей с фотоприемника. Помимо обработки спектров с помощью программы осуществляется управление и установка параметров работы источника возбуждения и регистрирующего устройства.

После запуска в режиме *инженер* программа будет представлена на экране тремя окнами: «Спектр», «Градуировочный график» и «Таблица данных» (рис. 3.4). Каждое из окон, которые можно расширить или увеличить на весь экран, имеет свои параметры изображения, изменить которые можно, нажав на кнопку ). Все основные и наиболее часто выполняемые действия, относящиеся к окнам, производятся с помощью кнопок, расположенных непосредственно над соответствующим окном.



Работа с программой начинается через *главное меню*, выведенное в верхней строке программного окна:



Часть пунктов главного меню являются общими для всех режимов программы, часть относится к конкретному режиму.

Непосредственно ниже главного меню расположено **меню быстрого выбора**, которое содержит пиктограммы (кнопки с картинками) наиболее часто используемых директив, окно выбора текущего элемента и текущей аналитической линии, имя текущего файла данных, например:



В меню быстрого выбора находятся следующие кнопки и окна:

	Установка параметров МАЭС (ручка регулировки)
	Выполнение одного измерения (зеленая стрелка)
	Измерение темнового сигнала (синяя стрелка)
	Непрерывные измерения (зеленая стрелка, замкнутая в кольцо)
	Выбор текущего элемента таблицы Д.И. Менделеева (в данном случае W – вольфрам)
	Значение длины волны текущей линии текущего элемента

3.1.5. Регистрация спектров

Для того чтобы начать обработку информации в программе, необходимо предварительно получить спектры образцов и занести их в компьютер. Установку параметров регистрации спектров на данном спектроаналитическом оборудовании можно осуществлять непосредственно из программы.

Установка параметров регистрации. Для получения спектров необходимо установить в окне *Параметры МАЭС* (кнопка ) параметры их регистрации:



Рис. 3.5. Окно «Параметры МАЭС»

Обжиг – интервал в секундах между стартом измерения (включением генератора) и началом регистрации спектров.

Экспозиция в миллисекундах (мс) – время, в течение которого каждый из фотодиодов фотокассеты интегрирует свет, попадающий на него. По окончании времени экспозиции электрический сигнал пропорциональный поглощенному свету снимается с каждого диода, оцифровывается и передается контролером в компьютер.

Количество **накоплений в цикле** – число, определяющее количество считываний с каждого фотодиода, сигнал с которого суммируется в цифровом виде и делится на количество накоплений. Следовательно, в компьютере запоминается величина сигнала, пропорциональная усредненной экспозиции за все накопления в цикле. При необходимости в программе можно установить **количество циклов**.

3.1.6. Чтение с МАЭС и вывод графика измеренного спектра

При отсутствии на входной щели полихроматора светового сигнала на фотодиодах копится сигнал, пропорциональный температуре фотодиода и качеству материала фотодиода, который называется **темновым сигналом**. Для уменьшения ошибки при приеме полезной информации темновой сигнал, предварительно считанный в отсутствие засветки, вычитают из спектрального сигнала. Поэтому темновой сигнал регистрируют при тех же установках, при которых регистрируют полезный сигнал.

После установки термостата линейки нужно снять темновой сигнал, для чего достаточно нажать на синюю стрелку  (при входе в программу и при изменении параметров съема спектра темновой сигнал рекомендуется снять два раза). На экране возникнет рабочая таблица и предложение прочесть темновой сигнал. При утвердительном ответе стрелка становится серой и начинается экспозиция. Постепенно стрелка окрашивается в синий цвет пропорционально экспозиции. По окончании экспозиции в компьютере сохраняется усредненный темновой сигнал.

При включении источника спектральной информации и нажатии на зеленую стрелку  начинается процесс накопления сигнала. Площадь закрашенной стрелки показывает, какая часть заданной экспозиции закончена. По окончании экспозиции в окне спектров выводится график снятого спектра и дополнительное окно с предложением записи спектра в таблицу. Задав соответствующее

название спектру, и нажав кнопку , информация о спектре вносится в компьютер и в дальнейшем может быть подвергнута анализу.

3.1.7. Выбор элемента и его спектральной линии

Программный пакет «Атом» включает в себя базу данных спектрально-аналитической информации, которая может использоваться аналитиком в процессе работы. В частности, в программе содержится большое количество спектральных линий различных элементов, которые можно использовать при расшифровке спектров.

 **Выбор элементов** – с помощью данной пиктограммы, находящейся в меню быстрого набора, производится выбор текущего элемента. При ее нажатии на экране появляется Периодическая таблица Д.И. Менделеева (рис. 3.6).

Для выбора нового текущего элемента выделяют его в таблице и подтверждают выбор, нажав кнопку «ОК».

В таблице есть три кнопки для включения/выключения элементов, линии которых будут выводиться на графике спектра:

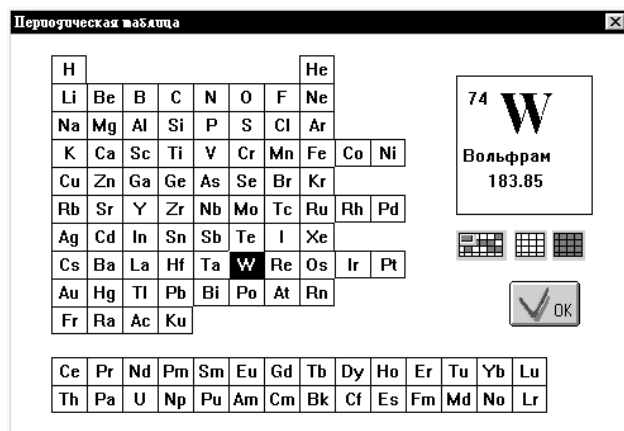


Рис. 3.6. Окно «Периодическая таблица»



Выбор элементов – при нажатии на эту кнопку включается режим выбора элементов. В этом режиме, при нажатии левой кнопкой мыши на символ элемента в таблице, этот элемент включается (если он был выключен) или выключается (если он был включен).



Выключить все элементы – все элементы будут выключены.



Включить все элементы – все элементы будут включены.



Переключение режима **Выбор элементов**.

Синяя точка в верхнем левом углу на кнопке показывает, что мы находимся в режиме выбора элементов.

W	294.44
	294.44
	294.638
	294.738
	295.044
	295.229
	295.49
	296.102
	296.452
	297.167
	297.291
	297.438
	297.648
	297.709
	297.758
	297.972

Выбора элемента подтверждают кнопкой «ОК». После выполнения данной операции на экране синим цветом будут выведены аналитические линии выбранного элемента.

Для выбора нужной линии нажимают мышью на окно выбора текущей линии, или на стрелку справа от окна, и выбирают линию.

Курсор выбранной аналитической линии на графике устанавливается в соответствующее место спектра в виде синей пунктирной линии (рис. 3.7).

3.1.8. Работа с окном «Спектр»

Окно **«Спектр»**, в которое будет выведен график снятого спектра, занимает левую верхнюю часть общего окна. Для того чтобы увеличить окно и получить доступ ко всем кнопкам управления, следует нажать на одну из кнопок  или  в правом верхнем углу этого окна. Восстановить размеры окна можно, нажав на кнопку  или .

Вид окна «Спектр» представлен на рис. 3.7.

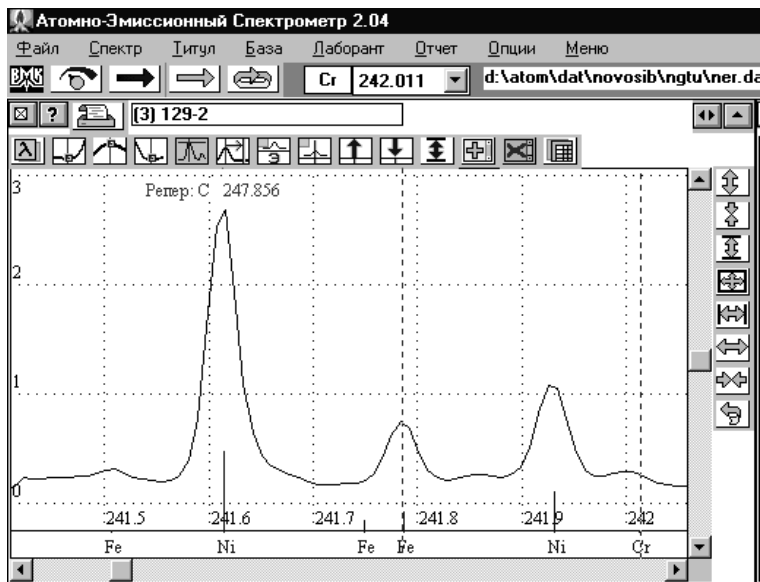


Рис. 3.7. Вид окна «Спектр»

Спектр можно выводить на экран монитора в виде гистограммы с осью абсцисс в виде номеров диодов или сглаженный спектр с осью абсцисс в длинах волн (нм). Переключение режима визуализации спектра осуществляется с помощью кнопок  и  в левом верхнем углу окна спектра.

В окне выведен текущий спектр и дополнительные графики (если есть). На экране красной пунктирной линией нарисован **курсор спектра**. Соответствующая ему длина волны или номер диода (с номером линейки) выводятся в окне «длина волны» (при увеличенном размере окна).

Для **перемещения курсора** поставьте курсор мыши на график спектра и нажмите на левую кнопку мыши. При нажатой левой кнопке курсор будет перемещаться вслед за мышью.

При двойном нажатии (щелчке) на левую кнопку график будет перерисован так, что курсор будет находиться в центре экрана. Масштаб графика можно изменять как с помощью дополнительных кнопок в правой части окна спектра, так и правой кнопкой мыши.

3.1.9. Методики расшифровки спектров

В данной главе предложено две методики, по которым можно проводить расшифровку спектров.

При проведении *частного качественного анализа*, т.е. когда не требуется расшифровка всего спектра, а только определение нескольких элементов, можно воспользоваться следующей последовательностью.

В начале расшифровки спектра рекомендуется выводить на экран линии элемента основы. Это уменьшает вероятность ошибки спутать их с линиями определяемых в дальнейшем элементов.

Для определения наличия интересующего нас элемента, как уже говорилось ранее, требуется провести проверку наличия в спектре его последних линий. Для этого сначала в таблице спектральных линий находят их перечень. Затем, поочередно выбирая эти линии в «меню быстрого выбора», проверяют, имеются ли в данных местах спектра соответствующие пики.

Если пик не обнаружен, то с уверенностью можно сказать, что данный элемент в образце отсутствует. Если же пик имеется, то это еще не дает нам полной уверенности в присутствии искомого элемента. Необходимо проверить, нет ли поблизости мешающих линий с интенсивностью сравнимой с интенсивностью проверяемого элемента. Возможно, найденный пик является линией другого элемента.

Накладывающиеся (мешающие) линии можно просмотреть в программе «Атом», открыв дополнительное окно «*Мешающие линии*» (рис. 3.8), выбрав его в пункте «*Меню*».



As	234.984	250
Ar	235.05	20
V	234.981	3
Ni	235.046	50
Ru	234.934	
Ru	235.053	
Eu	235.053	60
U	234.96	15

Рис. 3.8. Мешающие линии

Диапазон мешающих линий в нанометрах, который нужно указать в окне, определяет количество выводимых в нем линий. Этот диапазон зависит от дисперсии прибора. Чем выше разрешение прибора, тем меньше линий мешающих элементов, способных повлиять на результат анализа.

Для получения надежных результатов необходимо убедиться в наличии нескольких характерных линий, принадлежащих элементу, желательно находящихся в различных областях спектра.

При полной уверенности в наличии определяемого элемента в пробе следует добавить его в таблицу выбора элементов и продолжить анализ.

Иногда возможна ситуация, когда выбранная аналитическая линия не попадает в область снятого спектра. Тогда следует выбрать другую линию и продолжить анализ.

При проведении **полного качественного анализа** отождествлению должны подвергнуться все спектральные линии, принадлежащие спектру образца.

Расшифровка спектра по данной методике проводится последовательным подбором каждому неизвестному пику в спектре взаимно-однозначной аналитической линии.

Расшифровку, как и в первом случае, начинают с вывода линий основы. При анализе в первую очередь рекомендуется проверить элементы, которые предположительно находятся в исследуемом образце. Так, например, свинец и олово – в бронзе.

Такую проверку можно осуществить, поочередно выбирая эти элементы в таблице выбора элементов, при этом все их аналитические линии будут высвечиваться в спектре (синие линии). После вывода линий проводят анализ на совпадение их с пиками в спектре. Если они совпадают, то в таблице выбирается следующий предполагаемый элемент.

Для того чтобы на экране одновременно высвечивались аналитические линии всех выбранных элементов, следует в режиме «*Параметры спектра*» (который вызывается кнопкой  в левом верхнем углу окна «*Спектр*») установить точку в колонке «*Элементы*» напротив слова «*Выбранные*».

Отождествление неизвестных пиков можно произвести в следующем порядке: курсор спектра устанавливают на неизвестный пик, затем в режиме «*Параметры спектра*» устанавливают точку в колонке «*Элементы*» напротив слова «*Все*». При этом на экран будут выведены все аналитические линии всех элементов.

Из выведенных под анализируемым пиком элементов следует выбрать наиболее вероятный и, используя таблицу последних линий, проверить его наличие в пробе.

Иногда проверки с использованием последних линий не требуется, т.к. поблизости находятся только линии элементов, присутствие которых в пробе маловероятно. При однозначном определении элемента следует подобным образом рассмотреть остальные неизвестные пики.

Таким образом, постепенно все неизвестные пики будут отождествлены.

3.1.10. Экспериментальная часть

В данной работе предлагается провести качественный анализ двух образцов сплавов. Для первого образца необходимо установить наличие или отсутствие конкретных элементов, указанных руководителем работ (например, присутствие Si, W, Mn в стали или Pb, Sn, Mg, Mn в бронзе). Для другого образца самостоятельно провести полный качественный анализ.

Последовательность поведения анализа

1. Для регистрации спектров исследуемых образцов следует включить питание генератора, блока питания регистрирующей линейки (МАЭС), питание компьютера. После 15-ти минутного прогрева фотокассеты комплекс готов к работе.

2. Установить исследуемый образец и противоэлектрод в камере разряда, выставив межэлектродное расстояние равное 2 мм.

3. Установить параметры регистрации спектра:

Обжиг	5 с
Экспозиция	1000 мс
Накоплений в цикле	20
Количество циклов	1

4. Снять темновой ток.

5. Дважды снять спектры каждого из образцов. В окне «Записать спектр» ввести название «Спектр-1» после прожига первого образца и «Спектр-2» после прожига второго. При

повторном прожиге одного и того же образца спектр записывать под тем же названием.

6. Для первого образца установить наличие или отсутствие конкретных элементов, указываемых руководителем работ.

7. Для второго образца провести полный качественный анализ.

8. Составить отчет о проделанной работе, который должен содержать:

– сводные данные о результатах анализа каждого из образцов, представленные в виде следующей таблицы:

№ спектра	Fe	Mn	Mg	Al
1	Осн	+	–	+
2	+	+	+	осн

В таблице приняты следующие обозначения:

Осн – элементы, составляющие основу сплава;

+ – присутствие последних линий;

– – отсутствие последних линий.

– выводы о результатах проведенной работы.

3.2. Количественный анализ сплавов и образцов на графитовой основе методом АЭС с МАЭС

Цель работы – ознакомление с методикой проведения количественного спектрального анализа. Получение навыков работы со спектральным оборудованием и программой «Атом» при проведении количественного анализа.

Задача практической работы – построение градуировочного графика, количественное определение легирующих элементов в сплавах или примесей в образцах на основе графитового порошка.

3.2.1. Метод градуировочного графика

Основной задачей атомно-эмиссионного анализа является получение количественного значения концентрации примесей или легирующих компонентов в анализируемом материале.

Количественный спектральный анализ основан на зависимости интенсивности аналитической линии (I) от содержания определяемого элемента (c) в пробе. Теоретически рассчитать связь

между ними практически невозможно, т.к. она зависит от большого числа факторов, не поддающихся точной оценке.

Однако для анализа нет необходимости измерять абсолютную интенсивность спектральных линий. Достаточно проводить относительные измерения интенсивностей одной и той же спектральной линии при изменении концентрации определяемого элемента. При этом если обеспечена неизменность условий возбуждения и регистрации спектров, энергия излучения, попадающая на приемник, пропорциональна интенсивности. Изменение этой энергии (а точнее напряжения на выходе полупроводникового фотоприемного устройства) дает нам эмпирическую связь между измеряемой величиной и концентрацией элемента в пробе.

С точностью до постоянного множителя зависимость интенсивности от концентрации в простейших случаях может быть рассчитана. Но в большинстве случаев эту зависимость устанавливают опытным путем. Для этого применяют так называемые «эталоны» или «стандартные образцы» (СО) – пробы, близкие по составу к анализируемым и имеющие заранее известное содержание определяемых элементов. Измеряя интенсивности линий в спектрах СО в тех же условиях, в которых исследуются анализируемые пробы, получают для ряда значений c , соответствующие им значения интенсивности (в произвольных единицах) аналитической линии I или какой-либо функции интенсивности $f(I)$. Откладывая по оси абсцисс величины c либо значения удобной для анализа функции $f(c)$, а по оси ординат – найденные значения I или $f(I)$, строят интерполирующую кривую, называемую **градуировочным графиком** или **калибровочной кривой** (рис. 3.9).

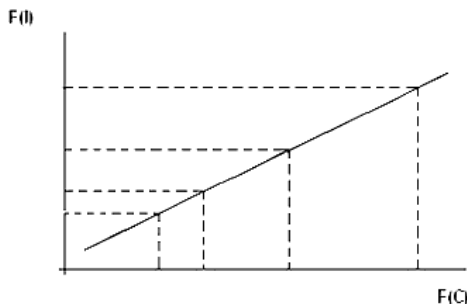


Рис. 3.9. Градуировочный график

Градуировочные графики строят в координатах: функция интенсивности $f(I_x)$ – функция концентрации $f(c_x)$. Конкретный вид этих функций зависит от особенностей конкретной аналитической методики и анализируемых проб. В анализе металлов и сплавов наиболее широко применяемыми функциями $f(c_x)$ являются: $\lg c_x$ – когда концентрация определяемой примеси c_x много меньше концентрации элемента сравнения c_0 , а концентрация элемента сравнения постоянна, и $\lg(c_x/c_0) = \lg[c_x/(100 - c_x - \sum c_i)]$ – когда концентрация определяемой примеси c_x и суммарная концентрация других элементов пробы $\sum c_i$ достаточно велика, чтобы их изменения существенно влияли на концентрацию элемента сравнения c_0 . Другие функции $f(c_x)$ при анализе сплавов применяются значительно реже.

Более широк при анализе сплавов набор функций $f(I)$. При фотоэлектрической регистрации это – величина фототока I_x или отношение фототоков I_x/I_0 и некоторые другие.

Иногда при использовании дифференциальных фотоэлектрических измерительных схем регистрируются не относительные, а разностные величины сигналов от аналитических пар линий. При работе фотометров в режиме счета фотонов измеряют число фотонов n_x на длине волны $\lambda_{ан}$ за заданное время экспозиции или за время, необходимое для накопления в канале сравнения заданного постоянного числа фотонов n_0 , и т.д.

По измеренным интенсивностям аналитических линий в пробах, пользуясь построенной кривой, графически определяют концентрации примесей.

Таким образом, спектральный анализ является относительным методом: получение результатов возможно только путем сравнения интенсивности спектральных линий пробы с интенсивностью тех же линий СО. Результаты анализа могут быть надежны лишь в той степени, в какой надежны применяемые СО [2].

3.2.2. Факторы, влияющие на достоверность результатов спектрального анализа

Перевод пробы в межэлектродный промежуток под воздействием источника света – сложный физико-химический процесс. Он включает быстрый локальный разогрев анализируемого образца, его «взрывное» испарение, химические реакции

взаимодействия вещества пробы с веществом электродов и с компонентами атмосферы, диссоциацию вновь образующихся соединений, перераспределение содержания примесных элементов в зоне искрового или дугового воздействия из-за различия их диффузии и т.д. Все эти эффекты приводят к возникновению влияний вариаций рабочих условий на аналитический сигнал, осложняющих фундаментальную связь между $f(I)$ и $f(c)$ и делающих ее неоднозначной. В условиях дуги переменного тока к перечисленным механизмам добавляются, в частности, сильный разогрев электрода и его частичное испарение, причем с разной скоростью для различных компонентов.

Факторы, определяющие процессы в аналитическом источнике света, обобщенно называют *условиями возбуждения*. Их можно разделить на несколько групп.

1. **Параметры разряда**, которые, в свою очередь, можно подразделить на электрические характеристики контура искры или дуги переменного тока и на физические особенности межэлектродного промежутка.
2. **Физические характеристики анализируемого образца**, которые можно дифференцировать на геометрические параметры самого образца и структурные особенности исследуемого металла, обусловленные его термической и механической обработкой.
3. **Временные зависимости**, проявляющиеся как при взаимодействии разряда с образцом в пределах данного анализа, так и при долгосрочной эксплуатации источника света.
4. **Химический состав** самого анализируемого образца (металла, сплава). Это влияние обусловлено как эффектом матрицы (основы), так и эффектом третьих компонентов (неопределяемых примесей) и, кроме того, особенностями физико-химических свойств определяемого элемента.

Пользуясь этой классификацией, следует все же помнить, что отдельные ее элементы могут проявляться в анализе одновременно и совместно, что они взаимосвязаны. Причем их общее воздействие на результат анализа не является аддитивной суммой отдельных воздействий, а более сложно и неоднозначно [4].

3.2.3. Подготовка проб к количественному анализу

Надежность анализа зависит от пробоотбора и подготовки проб к анализу. Они должны всегда выполняться с наибольшей тщательностью и строго в соответствии с инструкциями [1, 3].

В задачах, не требующих особой точности анализа, форма образца не играет большой роли. Твердые металлы и сплавы как вещества, обладающие хорошей электропроводностью, после соответствующей подготовки можно анализировать непосредственно с помощью дугового или искрового возбуждения. Искру или дугу можно зажечь между двумя кусками исследуемого металла либо между образцом сплава и вторым электродом (противоэлектродом) известного состава. В качестве противоэлектрода обычно используют стержень из чистого угля либо из основного компонента сплава: медный – для сплавов на медной основе, из железа «Армко» – для сталей и т.д. Спектры СО исследуются с теми же противоэлектродами [2].

Для анализа распространенных сплавов промышленностью выпускаются серии СО, подобранных так, что по ним можно с достаточной точностью анализировать определенные марки сплавов. Для анализа порошковых проб выпускаются СО на основе графитового порошка типа СОГ.

К комплекту СО прилагается свидетельство, в котором указано аттестованное содержание элементов (% мас.), входящих в их состав, рекомендуемые методики анализа и аналитические пары линий, по которым, в зависимости от выбранной методики, предпочтительнее проводить анализ.

Выбор аналитической линии для анализа зависит от области концентраций, в которой происходит измерение, характера спектра и других условий эксперимента. Как правило, используются дуговые линии и линии однократно ионизированных атомов.

Интенсивность линий примесей зависит не только от содержания элемента в пробе, но и от ряда других факторов, в частности от формы электрода, размеров и формы площадки, подвергающейся воздействию разряда, и даже иногда от характера термической и механической обработки электрода. Влияние того или иного фактора на интенсивность спектральных линий часто не поддается детальному объяснению, но его причины, как правило, понятны. Например, при анализе сплава такие характеристики образца, как его форма и линейные размеры, влияют на

равновесную температуру электрода: тонкий небольшой образец разогреется разрядом до более высокой температуры, чем массивный. Поэтому условия поступления примесей в разряд из этих образцов будут различными. Это приведет к изменению абсолютных и относительных интенсивностей спектральных линий, излучаемых разрядом [2].

Из сказанного следует, что для точных количественных анализов все образцы, в том числе и СО, которые подвергаются анализу, должны быть близки по химическому составу, одной формы, размеров, одинаково обработаны. В свидетельстве, прилагаемом к СО, обычно указаны условия анализа, формы и размер противозлектродов, которых следует придерживаться.

3.2.4. Порядок работы с МАЭС и программой «Атом»

Для того чтобы начать аналитические операции со спектром (построение градуировочных графиков, вычисление концентраций и др.), необходимо внести спектр в таблицу данных. Добавление спектра в таблицу осуществляется в окне «*Записать спектр*», появляющемся сразу после снятия спектра либо при помощи пиктограммы (кнопка  над окном «*Таблица данных*» справа). Причем в строке «*Название*» следует указывать номер, которому соответствует данный образец. При повторном (параллельном) снятии спектра одного и того же образца спектр следует заносить в новую параллельную под тем же именем (рис. 3.10).

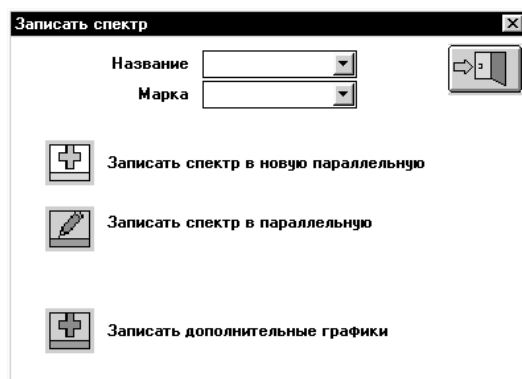


Рис. 3.10. Окно «Записать спектр»

Работа с окном «Таблица данных». В этом окне (рис. 3.11) выводятся результаты вычислений интенсивностей аналитических линий, концентраций, а также все сопутствующие данные – названия проб, аналитические линии, номера параллельных измерений, средние значения вычисляемых величин, их абсолютные и относительные среднеквадратичные отклонения, погрешности и др.

		Cu I 324.754		Cu I 327.396		Fe I 248.327	
		I	C	I	C	I	C
(1)	blank	0.5787	5.1e-06	0.2985	5.1e-06	0.1107	1.5e-05
(2)	blank	0.05379	1.6e-07	0.03717	4.2e-07	0.1187	1.6e-05
(3)	blank	0.06197	2.0e-07	0.04305	5.0e-07	0.1430	1.9e-05
(4)	blank	0.1767	9.7e-07	0.09146	1.3e-06	0.07755	9.9e-06
Сред blank		0.22	1.6e-06	0.12	1.8e-06	0.11	1.5e-05
СКО blank		1.1	1.5	1.0	1.2	0.24	0.27
(1)	GSO-II	1.586	1.7e-05	0.7072	1.3e-05	3.590	0.00091
(2)	GSO-II	1.778	1.9e-05	0.7826	1.5e-05	4.322	0.0012
(3)	GSO-II	1.540	1.6e-05	0.6747	1.3e-05	3.854	0.0010
(4)	GSO-II	1.577	1.7e-05	0.6904	1.3e-05	3.991	0.0010
(5)	GSO-II	1.469	1.5e-05	0.6423	1.2e-05	3.728	0.00095
(6)	GSO-II	1.386	1.4e-05	0.5992	1.1e-05	3.824	0.00099
(7)	GSO-II	1.456	1.5e-05	0.6453	1.2e-05	3.777	0.00097
(8)	GSO-II	1.420	1.5e-05	0.6202	1.1e-05	3.644	0.00099

Рис. 3.11. Окно «Таблица данных»

«Таблица данных» функционально состоит из различных частей:

- левая верхняя ячейка всегда пустая;
- две верхние строки:
 - первая – с названиями элементов и длинами волн,
 - вторая – с названиями того, что выводится в столбцах таблицы;
- левый столбец с названиями и марками проб, номерами параллельных и названиями того, что выводится в строках таблицы;
- основная часть таблицы содержит числа: значения интенсивностей, концентраций, погрешности, СКО (среднее квадратичное отклонение) и т.д.

Каждая часть таблицы состоит из ячеек. Для выбора ячейки нажимают на нее левой кнопкой мыши. Выбор ячейки можно производить, нажимая на клавиши клавиатуры.

На рис. 3.11 одна из ячеек (со значением интенсивности $I = 0,5787$) выделена жирным черным квадратиком – курсором. Это значит, что ячейка в данный момент выбрана (является текущей).

Работа с меню «Окна анализа». Непосредственно над «Таблицей данных» находится меню «Окна анализа» (рис. 3.12), с помощью которого производится настройка большинства параметров программы. В том числе это меню используется для работы с окном «Таблица данных».



	0	1	2
0	0	1	2
1	1	0	2
2	2	2	0



Левая верхняя колонка позволяет указать в «Таблице данных» параметры для проб:

«*Параллельные*» – параллельные определения;

«*Сред*» – средние значения;

«*СКО*» – среднее квадратичное отклонение;

«*ОСКО*» – относительное среднее квадратичное отклонение;

«*Погр*» – погрешность вычисленной концентрации.

Следующая колонка позволяет указать в «Таблице данных» параметры для линий:

«*Сос*» – концентрация в образцах сравнения;

«*I*» – интенсивность линии анализируемого элемента;

«*Ic*» – интенсивность линии элемента сравнения;

«*I/Ic*» – отношение интенсивностей линии анализируемого элемента к линии элемента сравнения;

«*S*» – почернение (логарифм интенсивности) линии анализируемого элемента;

«*Sc*» – почернение линии элемента сравнения;

«*S – Sc*» – разность почернений;

«*lgI*» – логарифм интенсивности линии анализируемого элемента;

«*lgIc*» – логарифм интенсивности линии элемента сравнения

«*lgI/Ic*» – логарифм отношения интенсивности линии анализируемого элемента к линии элемента сравнения;

«*C*» – вычисленная концентрация элемента в анализируемой пробе.

В нижней части данного меню имеются две колонки. В первой задаются пробы, выводимые в таблице, во второй – линии. Только выбранные пробы и линии будут выводиться на экране.

Дополнительные кнопки «**Выбор пробы**» и «**Выбор линии**»:



Выключить все



Включить все



Инверсия (включить выключенные и наоборот)



Передвинуть вверх. Самая верхняя включенная строка будет передвинута вверх



Передвинуть вниз. Самая нижняя включенная строка будет передвинута вверх



Выбросить все включенные линии (пробы)

«**Ввод чисел**». Для ввода и редактирования данных в ячейке таблицы необходимо:

- выбрать нужную ячейку (при этом в «*Окне ввода*» будет выведено текущее значение данных ячейки

1.79

);
- ввести на клавиатуре число.

Вводимый текст будет отображаться в «*Окне ввода*», его можно редактировать стандартным образом. По окончании ввода нажимают «Enter». Число будет внесено в выбранную ячейку.

Если вводится концентрация элемента в СО (выбрана ячейка из столбца «Сос»), то данная концентрация будет автоматически задана для всех линий данного элемента во всех параллельных этой пробы. Предварительно перед вводом концентраций элемента в ОС необходимо разрешить вывод в окне «*Таблица значений Сос и параллельных*». Вводимые значения концентрации и интенсивности должны быть неотрицательными.

«**Включить/Выключить» пробы**. Чтобы не использовать какое либо параллельное определение при построении градуировочных графиков, его можно выключить. Для этого используют кнопку  (серо–белый квадратик) – включить/выключить ячейку, на которой стоит курсор таблицы.

Если одно из определений сильно отличается от других и, скорее всего, является ошибочным, то выбирают ячейку, соответствующую этой параллельной, и нажимают кнопку «*Включить/выключить*». Данные в таблице будут изображены серым цветом, а в окне «*Градуировочного график*» данное значение не будет учитываться. Чтобы включить ячейку, еще раз нажимают кнопку «*Включить/выключить*». Включение/выключение параллельных, проб и линий производится кнопкой «*Включить/выключить*» по тем же правилам.

«**Выделить пробы**». В таблице можно выделить любые ячейки, пробы, линии, либо всю таблицу. Выделенные ячейки в таблице имеют голубой фон. Выделять или выключать выделение можно двумя способами:

- нажать два раза левой кнопкой мыши на нужной ячейке таблицы;
- поставить курсор таблицы на нужную ячейку и нажать кнопку «*Выделить*»  (бело–голубой квадратик).

Если курсор таблицы находится на ячейке, содержащей числа, то будет выделена только эта ячейка. Если курсор таблицы находится на названии параллельной (левый столбец), то:

- если у параллельной есть хотя бы одна невыделенная ячейка, то вся строка таблицы выделится;
- если вся строка уже выделена, то выделение строки выключится;
- если курсор таблицы находится на названии элемента (линии) в верхней строке таблицы, то будет выделен весь столбец таблицы;
- если курсор таблицы находится в верхней левой ячейке таблицы (пустой), то будет выделена вся таблица;
- если ячейка уже выделена, то наоборот – выделение выключится.

«Добавить/удалить» линию. Добавить в таблицу новый столбец с линией (или удалить текущую линию, выделенную курсором в таблице анализа) можно кнопкой  – столбец с плюсом/минусом. Открывается окно «Линия» (рис. 3.14), в котором выбирают элемент, аналитическую линию. Закрывают окно «Линия», нажав на кнопку с дверью.

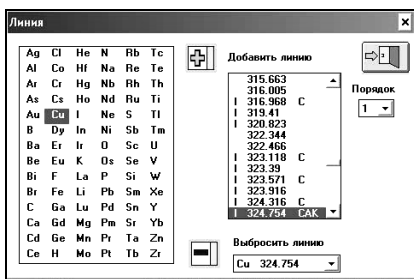


Рис. 3.14. Окно «Линия»

В окне «Градуировочный график» производится визуализация градуировочного графика либо любого его фрагмента (рис. 3.15).

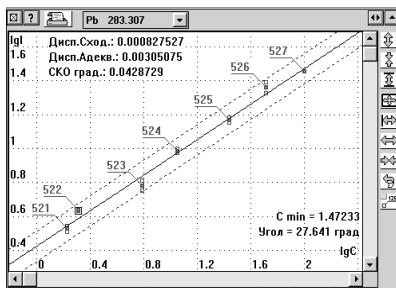


Рис. 3.15. Окно «Градуировочный график»

С помощью кнопок в правой части окошка осуществляют настройку изображения градуировочного графика. Кнопкой  производят установку *параметров градуировочного графика* (рис. 3.16):

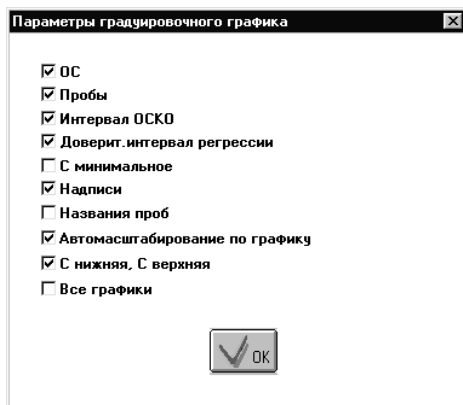


Рис. 3.16. Окно «Параметры градуировочного графика»

«**ОС**» – выводить образцы сравнения (зеленым цветом);

«**Пробы**» – выводить анализируемые пробы (синим цветом);

«**Интервал ОСКО**» – выводить пунктирные линии, соответствующие заданному ОСКО отбраковки проб и доверительной вероятности для проб;

«**Довер. интервал регрессии**» – выводить пунктирной линией доверительные границы градуировочного графика, соответствующие заданной доверительной вероятности CO ;

«**С минимальное**» – выводить пунктирной линией наименьшее определенное значение концентрации (*не путать с C , задаваемой в установках вычисления градуировочного графика!*);

«**Надписи**» – на график будут выводиться следующие числа:

- угол наклона градуировочного графика;
- дисперсия сходимости;
- дисперсия адекватности;
- СКО градуировки;

«**Названия проб**» – выводить названия проб. Эту опцию также можно быстро включать и выключать кнопкой «**Выводить на графике названия проб**», расположенной справа от графика;

«Автомасштабирование по графику» – при автомасштабировании учитывается градуировочный график (концентрации СО, по которым он был построен), и пробы, выведенные в данный момент на экране. Иначе – выполняется автомасштабирование только по пробам;

«С нижняя, С верхняя» – выводить синей пунктирной линией заданные в «Установках расчета концентраций» нижний и верхний пределы концентраций (с учетом ОСКО).

3.2.5. Экспериментальная часть

Для определения количественного содержания элементов в сплаве или сыпучем образце необходимо иметь градуировочные графики для этих элементов. Построение градуировочных графиков производится по значениям интенсивности аналитических линий, зафиксированных МАЭС. В программе «Атом» имеется возможность для измерения интенсивности спектральных линии, построения градуировочных графиков, расчета концентрации элементов в пробах, статистической обработки результатов измерений.

Для проведения количественного анализа необходимо:

- 1) ознакомиться с методикой проведения анализа, описанной в теории и в свидетельстве, прилагающемся к комплекту стандартных образцов;
- 2) приготовить анализируемые пробы и образцы сравнения;
- 3) в программе «Атом» задать аналитические спектральные линии согласно методике анализа;
- 4) установив параметры экспонирования, предложенные в свидетельстве (ширина щели, время предварительного обесквирования, аналитический промежуток, время экспозиции и т.д.), провести 2–3 прожига каждого из СО. Неоднократная регистрация спектров одних и тех же СО производится с целью уменьшения вероятности грубых ошибок при построении градуировочного графика. Проводить прожиг СО следует поочередно в соответствии с номерами, нанесенными на них. Если в качестве противоэлектрода используются угольные стержни, то перед каждым новым прожигом необходимо устанавливать новый противоэлектрод;
- 5) используя те же параметры экспонирования, что и при регистрации спектров СО, произвести прожиг анализируемых

образцов (не менее 3-х параллельных); во время регистрации спектров следует следить за тем, чтобы данные в параллельных определениях не отличались более чем на 15–20%.

- 6) построить градуировочные графики для элементов, указанных преподавателем. Для этого в «*Таблицу данных*» внести линии этих элементов, рекомендованные в свидетельстве, и ввести известные концентрации для каждого из СО. По мере введения значений в окне «*Градуировочный график*» будет строиться градуировочная зависимость в заданных координатах (например, $\lg I - \lg c$);
- 7) при наличии градуировочных графиков в «*Таблице данных*» в графе *С* (концентрации) автоматически появятся вычисленные значения концентраций определяемых элементов в анализируемом образце;
- 8) составить отчет о проделанной работе, который должен содержать: краткий обзор теоретических основ количественного спектрального анализа, градуировочные графики определяемых элементов, концентрации определяемых элементов, выводы о результатах проведенной работы.

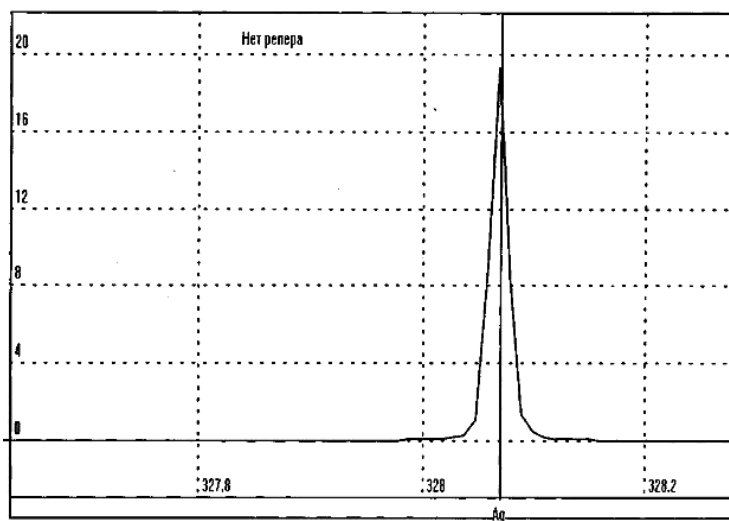
Литература

1. *Дробышев А.Н.* Основы атомного спектрального анализа. – СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2000.
2. *Зильберштейн Х.И.* Спектральный анализ чистых материалов. – М.: Наука, 1996.
3. *Терек Т., Мика Й., Гегуш Э.* Эмиссионный спектральный анализ. – М.: Мир, 1982.
4. *Тарасов К.И.* Спектральные приборы. – Ленинград: Машиностроение, 1968.
5. *Зайдель А.Н.* Основы спектрального анализа. – М.: Наука, 1965.
6. *Шелтакова И.Р., Гаранин В.Г., Лабусов В.А.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 10. С. 3.
7. *Гаранин В.Г., Шелтакова И.Р., Чаньшева Т.А., Комиссарова Л.Н.* // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 2. С. 184.
8. *Заякина С.Б., Путьмаков А.Н., Аношин Г.Н.* // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 212.
9. *Лабусов В.А., Попов В.И., Путьмаков А.Н., Бехтерев А.В., Селюнин Д.О.* // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110.
10. *Лабусов В.А., Кайдалов С.А., Щербакова О.И., Кошеров В.В.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 40.
11. *Лабусов В.А., Бехтерев А.В.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спец. выпуск. С. 7.
12. *Лабусов В.А.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 13.
13. *Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петrochenko Д.В.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 18.
14. *Путьмаков А.Н., Попов В.И., Лабусов В.А., Борисов А.В.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 26.
15. *Лабусов В.А.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 4. С.
16. *Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Зарубин И.А., Галлямов Р.Г.* // Автометрия. 2008. Т. 44. № 1. С. 27.
17. *Лабусов В.А.* Многоканальные оптические спектрометры для атомно-эмиссионного анализа. Дис. докт. техн. наук. Новосибирск: Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, 2009. 291с.

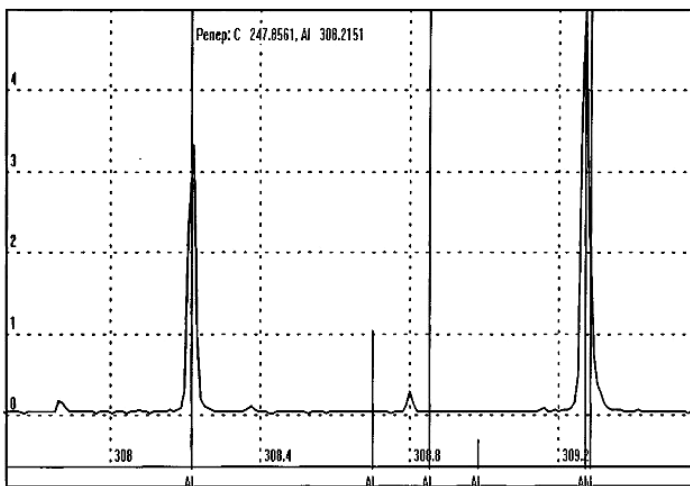
18. Селюнин Д.О., Лабусов В.А., Петроченко Д.В., Мирошниченко В.Л., Неклюдов О.А., Речкин Г.В. // Автометрия. 2010. Т. 46. № 5. С. 67.
19. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 201.
20. Селюнин Д.О., Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Бабин С.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 6. С. 21-25.

Приложение

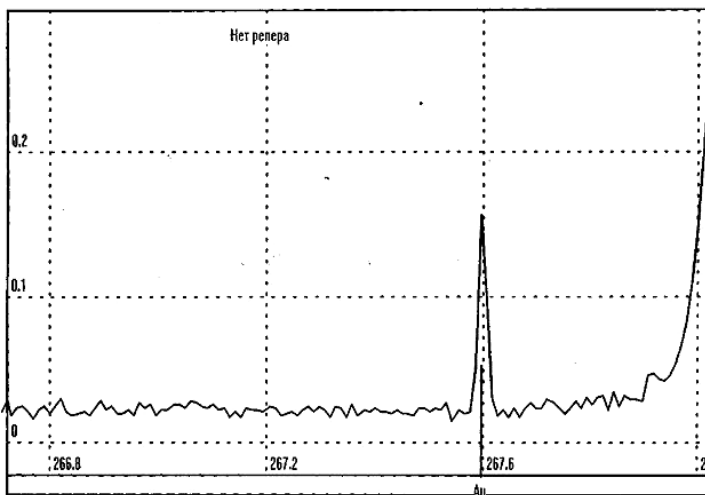
Резонансные спектральные линии серебра, алюминия, золота, бора, бериллия, углерода, кальция, кадмия, кобальта, хрома, меди, железа, магния, марганца, молибдена, натрия, никеля, фосфора, свинца, кремния, олова, теллура, титана, ванадия, вольфрама, цинка и циркония, используемые в практических работах



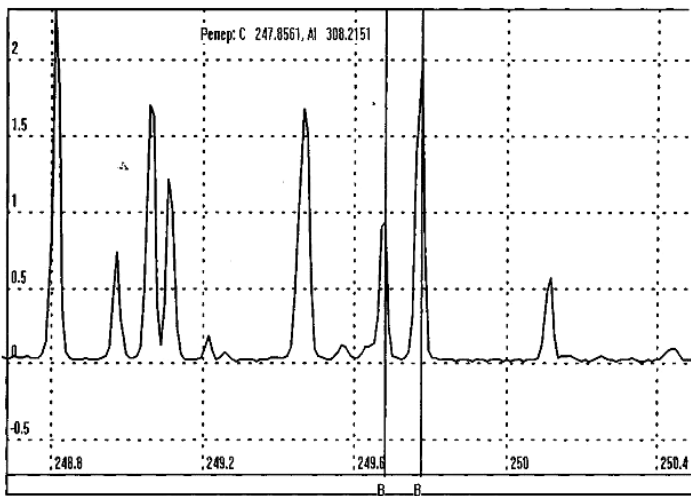
Ag – 328,068 нм



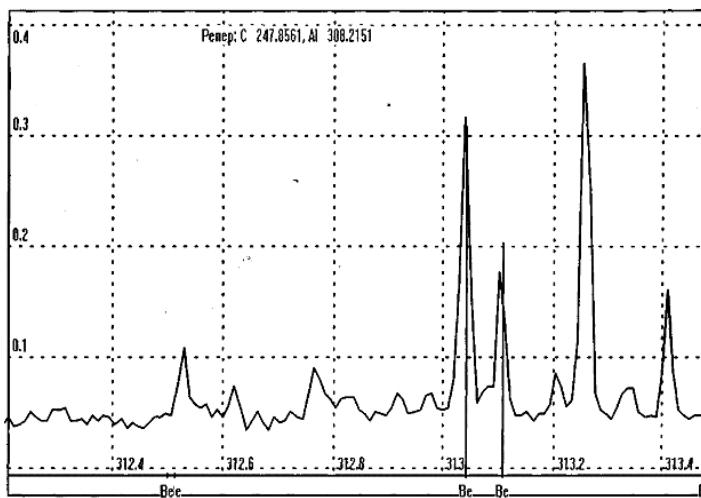
Al – 308,215 и 309,271 нм



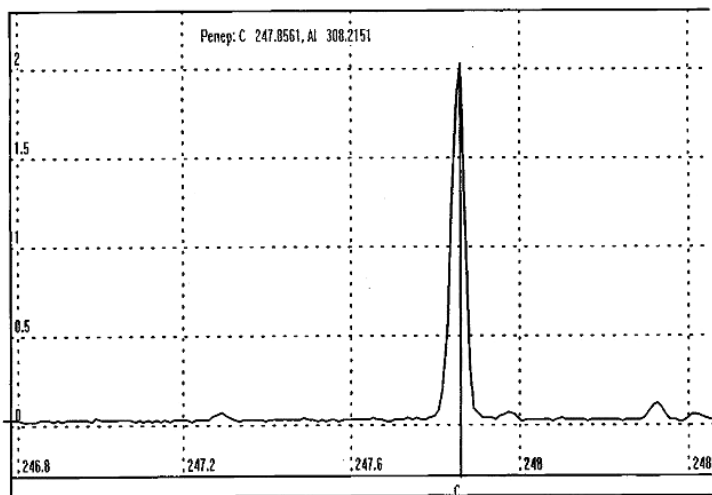
Au – 267,595 нм



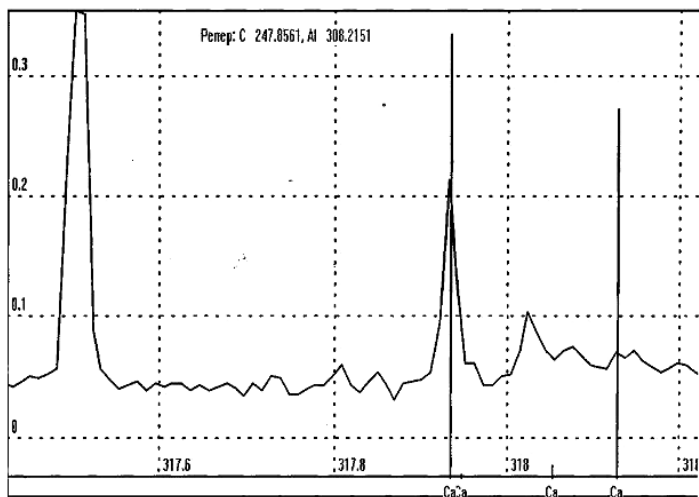
В– 249,677 и 249,772 нм



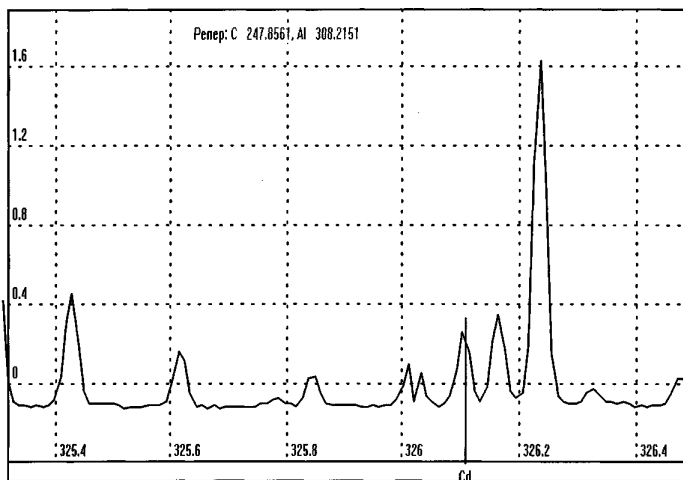
Be – 313,042 и 313,107 нм



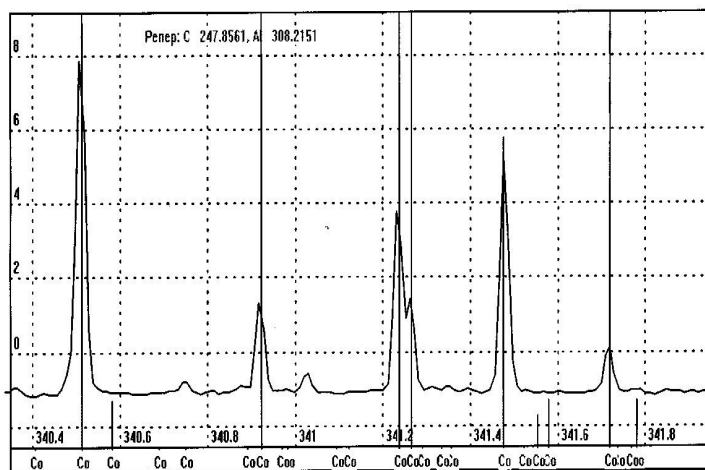
C – 247,856 nm



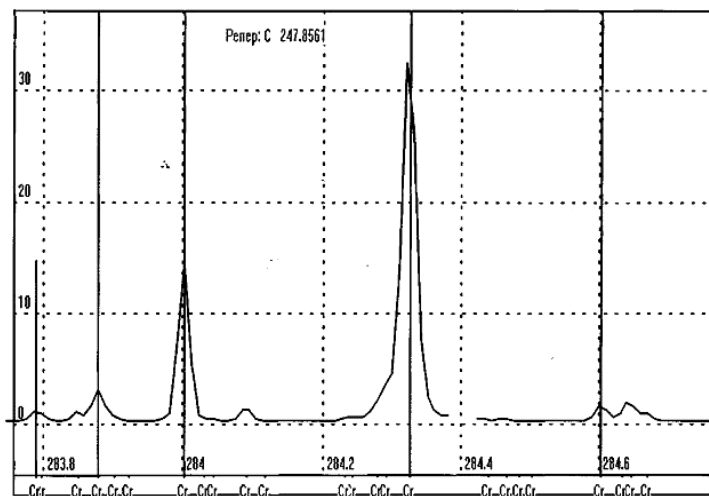
Ca – 317,933 nm



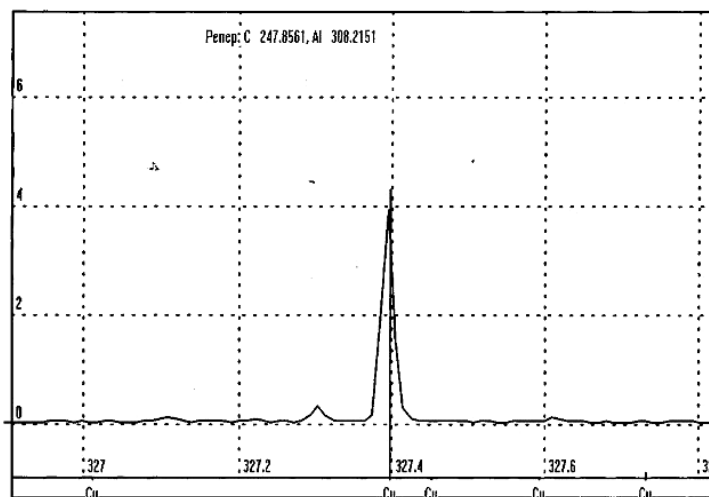
Cd – 326,106 нм



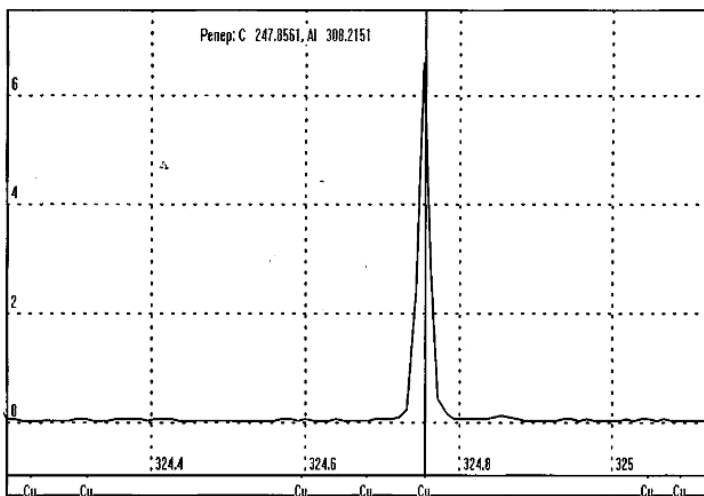
Co – 340,511 и 340,917 нм



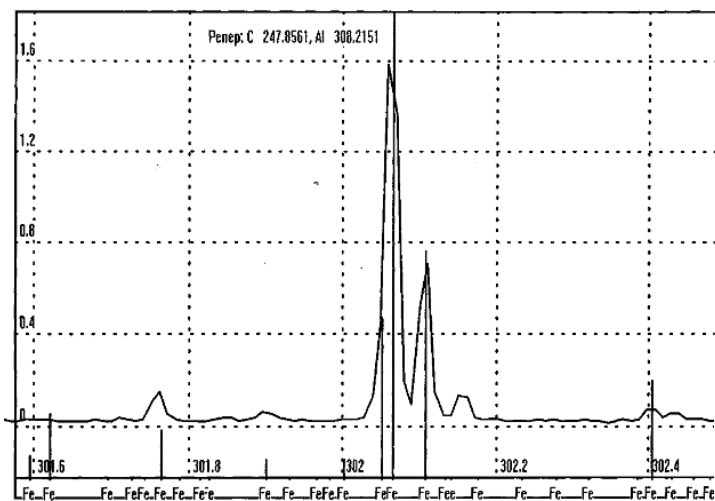
Cr – 384,300 HM



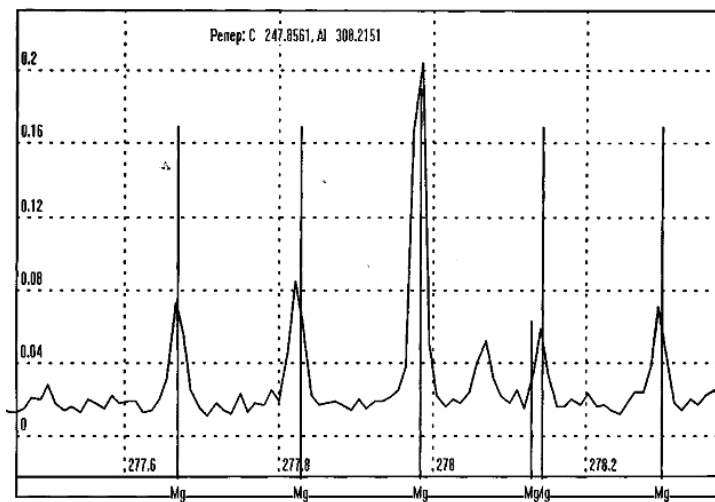
Cu – 327,396 HM



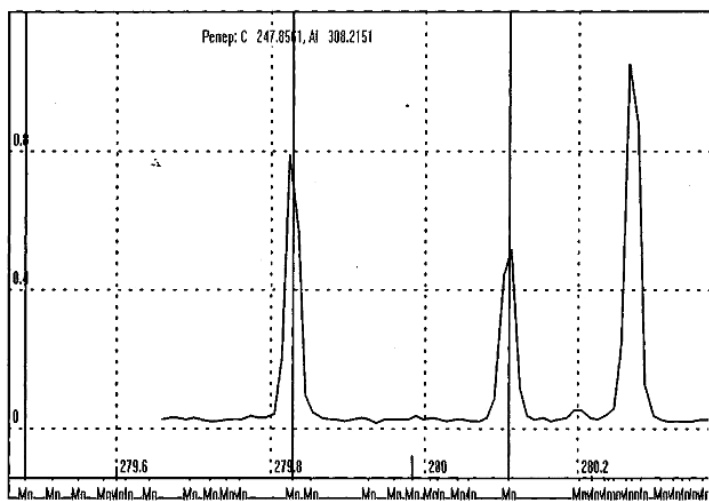
Cu – 324,754 HM



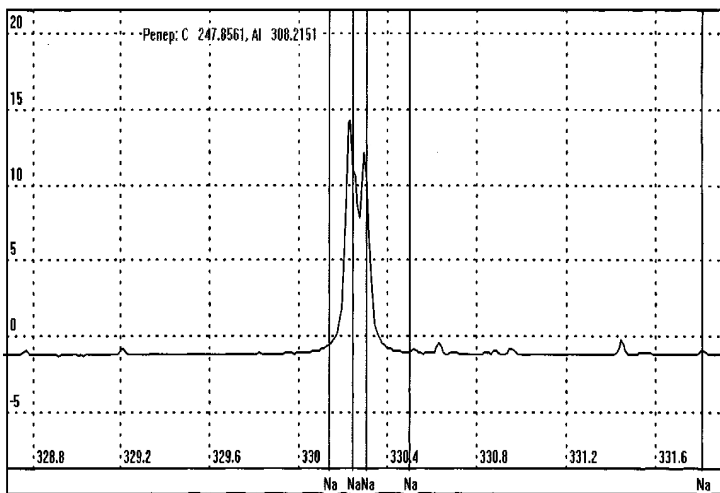
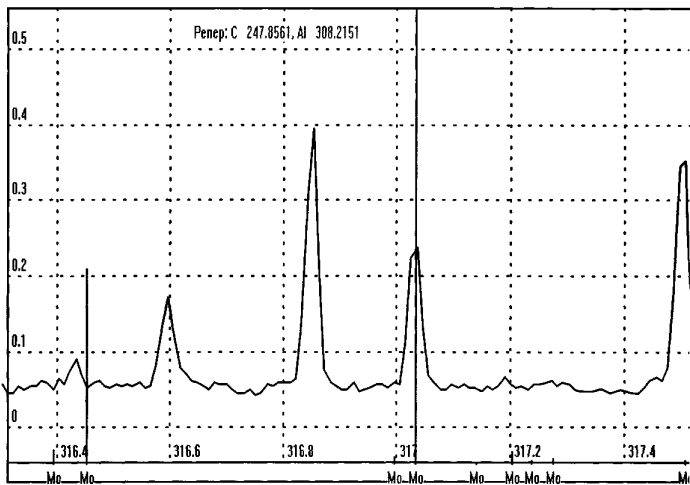
Fe – 302, 064 HM

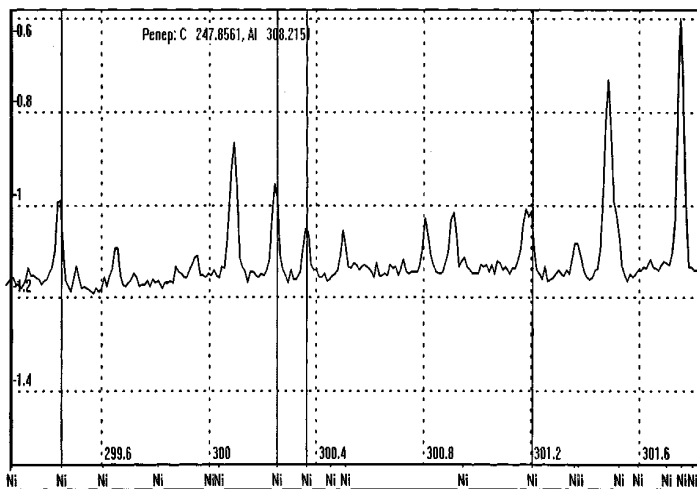


Mg – 277,669 и 277,983 нм

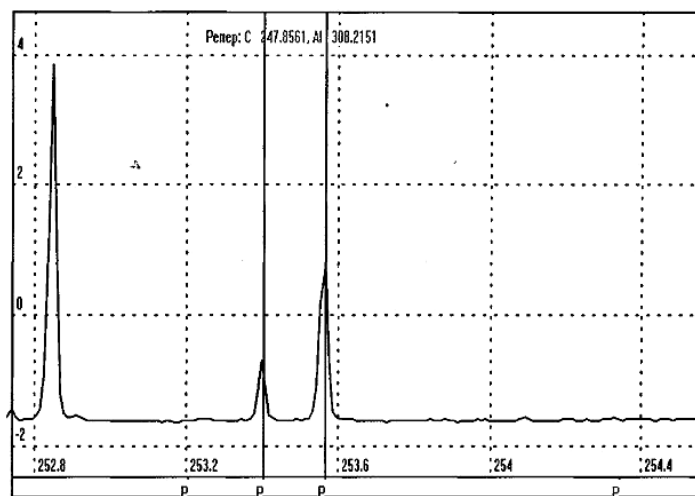


Mn – 279,827 и 280,108 нм

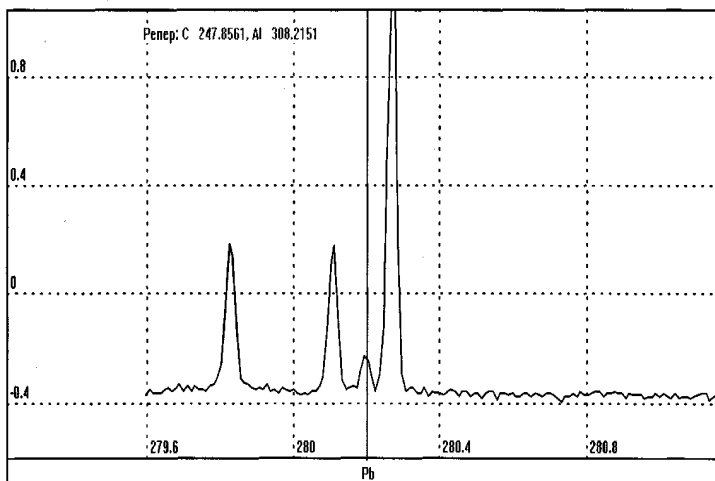




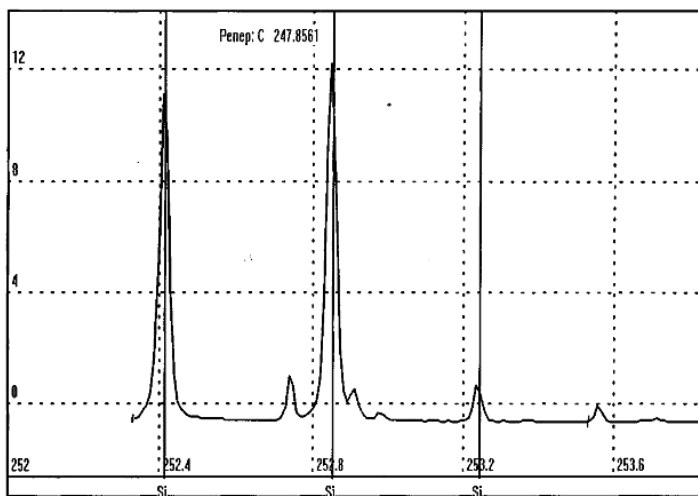
Ni – 300,249 и 301,203 нм



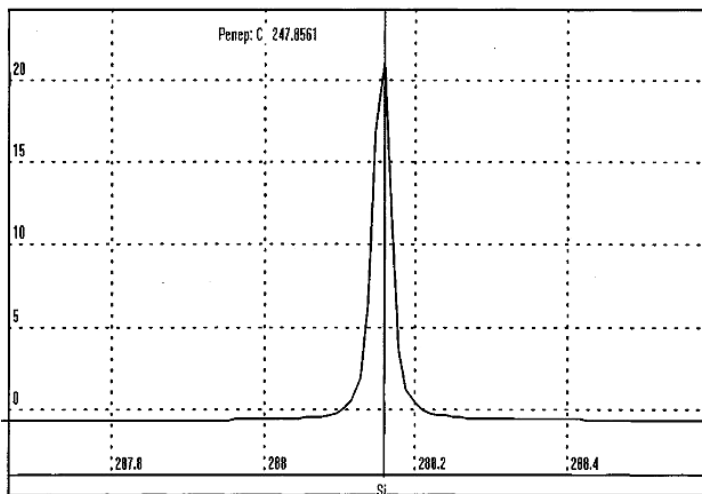
P-253,561 HM



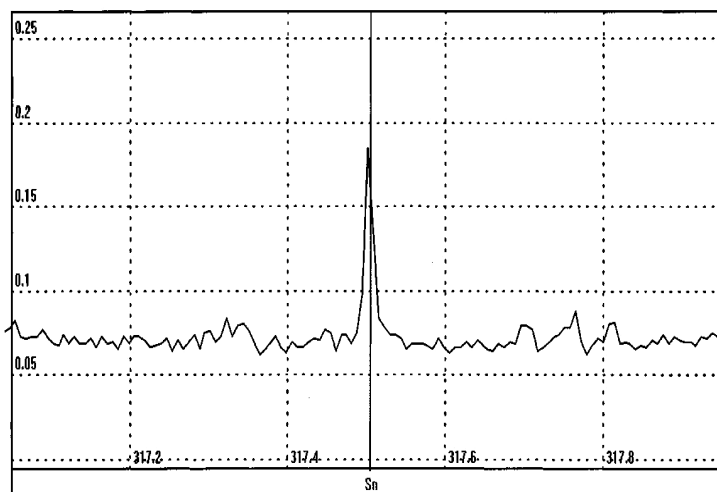
Pb – 280,200 нм



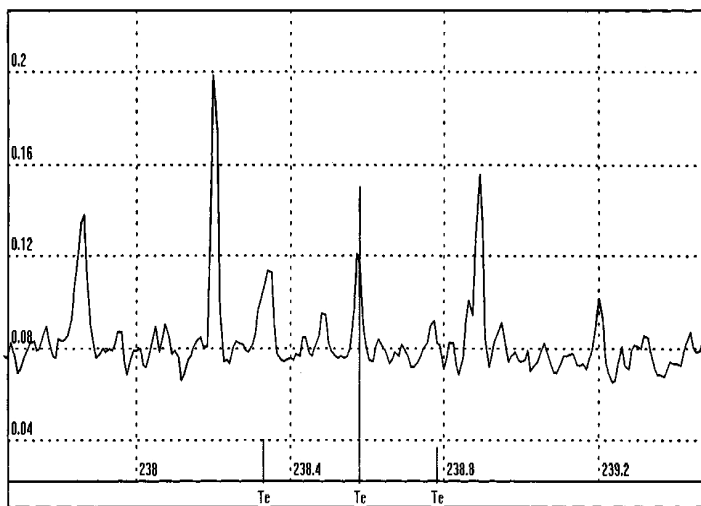
Si – 252,411 и 252,851 нм



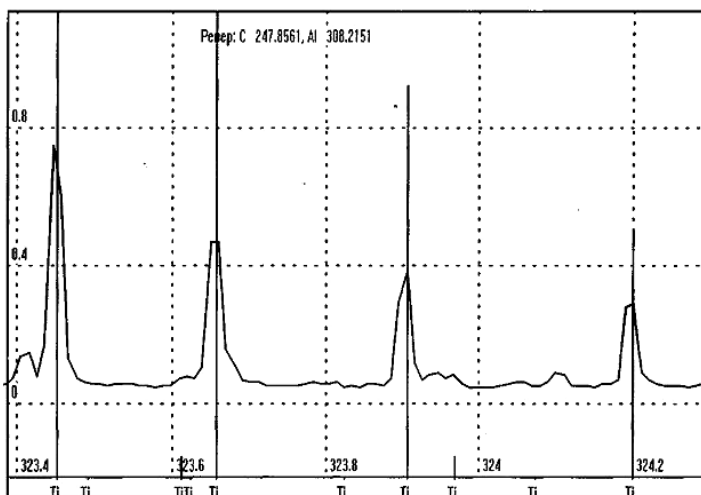
Si – 288,158 eV



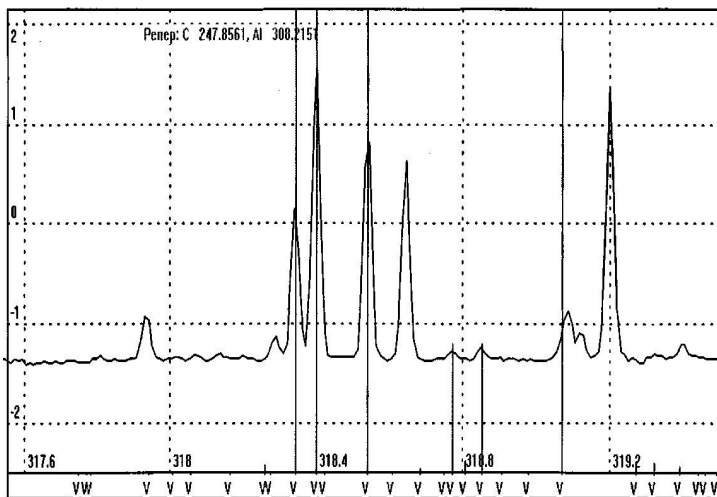
Sn – 317,504 eV



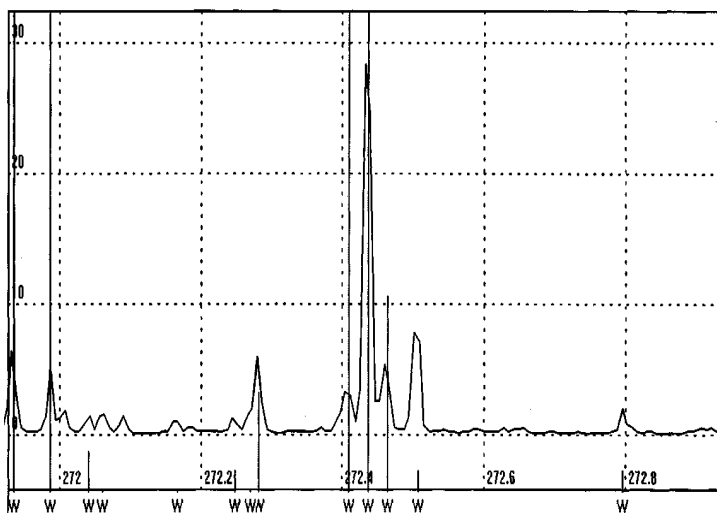
Te – 238,578 нм



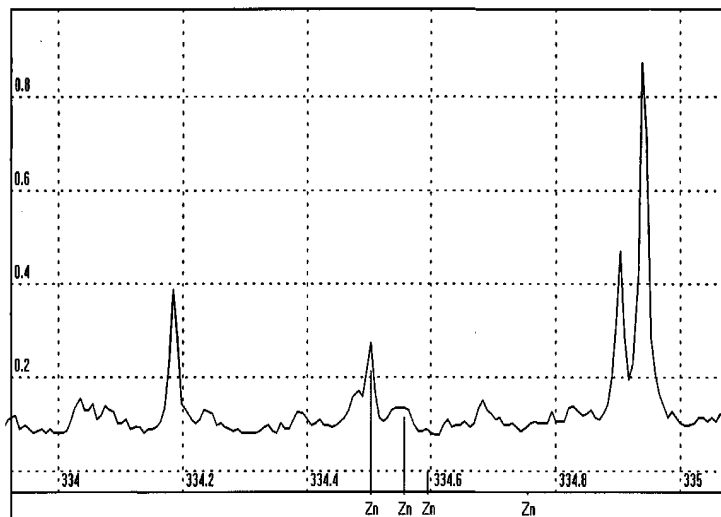
Ti – 323,452 и 324,199 нм



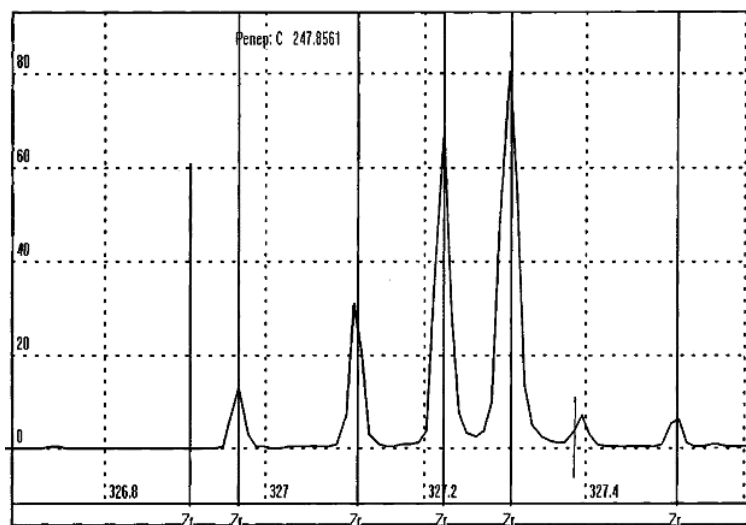
V – 318,393 и 318,539 нм



W-272,435 HM



Zn – 334,502 и 334,557 нм



Zr – 327,305 нм

Издание вышло в свет в авторской редакции

Отпечатано на участке оперативной полиграфии
Издательского Дома Томского государственного университета

Заказ № 94 от «20» декабря 2013 г. Тираж 50 экз.