

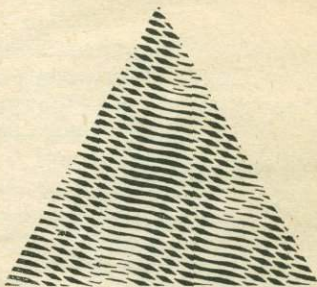
**Методы  
спектрального  
анализа  
металлов  
и сплавов**



КИЕВ · ТЭХНИКА · 1988

# **Методы спектрального анализа металлов и сплавов**

Под редакцией  
Ю. М. БУРАВЛЕВА



КИЕВ · ТЭХНИКА · 1988



4960

ББК 34.2

М54

УДК 669.355.018

Авторы: Ю. М. Буравлев, И. А. Грикит, О. И. Никитина,  
А. М. Борбат, А. С. Демьянчук, Э. Н. Северин

Рецензенты: д-р техн. наук Н. К. Рудневский,  
канд. физ.-мат. наук И. Л. Цикора

Редакция литературы по тяжелой промышленности  
Зав. редакцией А. Е. Найдек

**Методы спектрального анализа металлов**  
М54 и сплавов / Ю. М. Буравлев, И. А. Грикит,  
О. И. Никитина и др.; Под ред. Ю. М. Бу-  
равлева.— К.: Техника, 1988.— 215 с.

ISBN 5-335-00088-0

Рассмотрены закономерности влияния состава, структуры и размеров пробы на результаты спектрального анализа сплавов. Описаны фотографические и фотозлектрические методики анализа наиболее широко распространенных металлов и сплавов. Показаны перспективы применения комбинации квантометров и ЭВМ для автоматизации производственных процессов.

Предназначена для инженерно-технических работников спектральных лабораторий металлургической, машиностроительной и металлообрабатывающей промышленности, а также сотрудников научно-исследовательских учреждений.

М 260500000—064  
М202(04)—88 КУ-№ 3-252-88

ББК 34.2

ISBN 5-335-00088-0

© Издательство «Техника», 1988

---

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В Материалах XXVII съезда КПСС отмечается, что делом первостепенной важности следует считать коренное повышение качества продукции как важнейшего фактора интенсификации экономики и более полного удовлетворения растущих потребностей народного хозяйства.

Одним из эффективных методов контроля качества продукции является спектральный анализ с фотоэлектрической регистрацией спектра, который находит все более широкое применение.

На передовых предприятиях с помощью спектральных методов контролируется 90—95 % всей выпускаемой продукции. Спектральные приборы в комплексе с ЭВМ открывают широкие перспективы автоматизации технологических процессов.

Дальнейшее внедрение методов спектрального анализа требует достаточно полного изучения работ в этом направлении. Между тем, в настоящее время ощущается недостаток в литературе по спектральному анализу металлов и сплавов. Так, например, книги В. К. Прокофьева «Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов» и Н. С. Свентицкого «Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа» были изданы более 20 лет назад и представляют собой библиографическую редкость. Поэтому авторы настоящей книги поставили целью в какой-то мере заполнить этот пробел на основе обобщения отечественного и зарубежного опыта, а также собственных исследований. Данная работа призва-

на оказать содействие спектроскопистам в решении сложных вопросов, возникающих в производственных условиях. Авторы надеются, что книга окажется полезной для работников заводских лабораторий.

§ 2 гл. V, глава VII, VIII, § 1 гл. IX написаны Ю. М. Буравлевым; § 3, 4 гл. I — совместно Ю. М. Буравлевым и А. С. Демьянчуком; § 1—3 гл. IV, § 1 гл. V — И. А. Грикитом; § 4 гл. IV, § 3 гл. V, глава VI — О. И. Никитиной; § 1, 2 гл. I, § 1, 2 гл. III — А. М. Борбатом; § 3, 4 гл. III — А. С. Демьянчуком; гл. II — Э. Н. Севериным; § 2, 3 гл. IX — совместно Ю. М. Буравлевым, И. А. Грикитом и О. И. Никитиной.

Авторы выражают благодарность рецензентам д-ру техн. наук Н. К. Рудневскому и канд. физ.-мат. наук И. Л. Цикоре за ряд критических замечаний, реализация которых способствовала улучшению книги.

Отзывы и пожелания просим направлять по адресу: 252601 Киев, 1, ул. Крещатик, 5. Издательство «Тэхника».

## § 1. Строение атома и испускание света

**Ф**изические методы определения качественного и количественного состава вещества, основанные на получении и исследовании его спектров, относят к спектральным методам анализа. Эмиссионный спектральный анализ производится по спектрам испускания атомов, ионов и молекул, возбужденных различными источниками электромагнитного излучения в диапазоне от  $\gamma$ -излучения до микроволнового.

Развитие спектрального анализа в нашей стране связано с именами Г. С. Ландсберга, С. Л. Мандельштама, В. К. Прокофьева, С. Э. Фриша, А. Р. Стриганова, Н. С. Свентицкого, И. С. Абрамсона, В. В. Нэдлера, Н. А. Прилежаевой и др.

Если рассматривать спектрограмму любого тела, то поначалу создается впечатление беспорядочного нагромождения спектральных линий, хаотически разбросанных по длинам волн разной интенсивности. Однако более детальное изучение показывает, что и расположение спектральных линий, и их интенсивности подчинены определенным закономерностям.

Простейшим спектром обладает водород. В видимой области спектрограмма водорода имеет всего четыре спектральные линии:  $H_{\alpha}$  ( $\lambda = 656,3$  нм);  $H_{\beta}$  ( $\lambda = 486,1$  нм);  $H_{\gamma}$  ( $\lambda = 434,0$  нм);  $H_{\delta}$  ( $\lambda = 410,2$  нм). Швейцарский физик Бальмер установил, что длина волны каждой спектральной линии водорода в видимой области описывается формулой

$$\lambda = \lambda_0 \frac{n^2}{n^2 - 4},$$

где  $\lambda_0$  — константа, а  $n$  принимает значение 3, 4, 5... Позже Ридберг, воспользовавшись понятием волнового числа ( $\nu = 1/\lambda$ ), преобразовал эту формулу к виду

$$\nu = \frac{R^2}{4} - \frac{R}{n^2},$$

где  $n=3, 4, 5...$ ;  $R$  — постоянная, получившая название постоянной Ридберга,  $R = 109\,687,76 \pm \pm 0,001 \text{ см}^{-1}$ .

Величина  $R/n^2 = T_n$  была названа Ридбергом термом. Таким образом, каждая спектральная линия водорода в видимой области получается как разность двух термов, один из которых (первый) постоянный, а другой переменный. Такая совокупность спектральных линий, в которой первый терм постоянный, составляет спектральную серию. Видимая серия спектральных линий водорода была названа Бальмеровой. Позже Ридберг показал, что не только в спектре водорода, но и в спектрах некоторых других элементов, прежде всего щелочных металлов, спектральные линии образуют закономерные серии.

В 1913 г. датский ученый Бор объяснил закономерности расположений спектральных линий в серии Бальмера и, следовательно, истолковал природу термов атома водорода.

Первый постулат Бора гласит, что атом как система может находиться только в определенных стационарных состояниях. Каждое стационарное состояние характеризуется определенной величиной энергии. Пребывая в стационарном состоянии, атом не испускает излучения.

Согласно второму постулату, переход с более высокого энергетического состояния  $W_i$  в более низкое  $W_k$  может сопровождаться монохроматическим излучением:

$$W_i - W_k = h\nu_{ki},$$

где  $\nu_{ki}$  — частота световой волны;  $h = 6,624 \times 10^{-27}$  эрг·с. — постоянная Планка.

Освобождающаяся при таком переходе энергия излучается в виде светового кванта, а возбужденный атом в течение некоторого времени ( $\tau \sim 10^{-8}$  с) спонтанно возвращается в нормальное или какое-либо промежуточное состояние.

Как видно из рис. 1, каждой линии спектра водорода соответствует переход с возбужденного уровня на более низкий. Ближайший к невозбужденному уровню называется резонансным, соответствующая ему линия — резонансной линией данного элемента. Суммарное излучение, соответствующее комплексу всех возможных энергетических состояний атомов элемента, представляет собой его спектр.

Таким образом, структура каждого элемента, многообразие составляющих его линий, а также длины волн линий определяются энергетическими состояниями соответствующих атомов, зависящих от строения электронных оболочек атомов данного элемента.

## § 2. Энергетические уровни атомов элементов

Согласно современным представлениям, атомы каждого химического элемента состоят из положительно заряженного ядра с зарядом  $Ze_0$  (где  $Z$  —

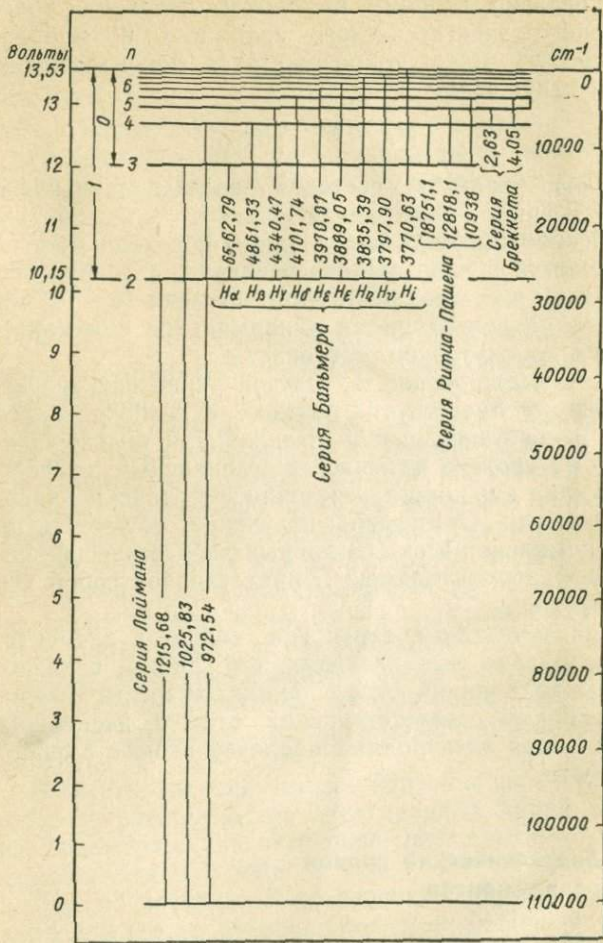


Рис. 1. Схема энергетических уровней водорода

номер данного элемента в периодической системе Д. И. Менделеева;  $e_0$  — элементарный положительный заряд, численно равный заряду электрона), окруженного оболочкой из  $Z$  электронов. Распределение электронов происходит по некоторым зонам или оболочкам:  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$  и т. д., каждая из которых состоит из подоболочек. Например,  $K$ -оболочка относится к разряду  $s$ -подоболочки ( $K_s$ ),  $L$  — состоит из  $s$  и  $p$  ( $L_s$ ,  $L_p$ ) и т. д.

Распределение электронов по этим оболочкам характеризует возможные значения внутренней энергии атомов в нормальном или возбужденном состоянии. Электроны внутренних оболочек определяют особенности рентгеновских спектров данного элемента, а внешних — оптические спектры и химические свойства (валентность). В атоме с числом электронов  $N$  электроны, для которых  $l=0$ , называются  $s$ -электронами. Соответственно для  $l=1, 2, 3, \dots$  электроны называются  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -электронами и т. д. Тогда каждый электрон характеризуется его главным и орбитальным квантовыми числами  $n_i l_i$ . Электроны с одинаковыми значениями квантовых чисел  $n_i$  и  $l_i$  называются эквивалентными. Их обозначают символами  $ns$ ,  $np$ ,  $nd$ ,  $nf$  и т. д., указывая число таких электронов в виде показателя символа, например,  $2p^3$  ( $n_i=2$ ,  $l_i=1$ , количество электронов 3). Совокупность значений  $n_i$  и  $l_i$  для всех  $N$  электронов в атоме  $n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3 \dots n_N l_N$  характеризует определенную электронную конфигурацию. Для атома, содержащего два и более электронов, возможные состояния отдельных электронов определяются принципом Паули. Согласно этому принципу, в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором четырех квантовых чисел:  $n_i$ ,  $l_i$ ,  $m l_i$  и  $m s_i$ , т. е. все наборы должны быть разными. Иными словами, любые два электро-

на должны отличаться значением хотя бы одного из четырех квантовых чисел.

При данном главном квантовом числе и орбитальном квантовом числе  $n$  возможны  $2(2l+1)$  состояний, отличающихся значениями  $m_l$  и  $m_s$ , т. е. в атоме не может быть больше  $2(2l+1)$  эквивалентных электронов. Общее же количество электронов при данном главном квантовом числе  $n$ , отличающихся квантовыми числами  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ , будет  $2n^2$ .

Электроны с различными значениями  $n$  отстоят от ядра тем далее, чем больше  $n$ . Электроны с заданным значением главного квантового числа  $n$  образуют определенный слой, содержащий при полном его заполнении  $2n^2$  электронов. Различные значения  $l$  при заданном  $n$  характеризуют энергию и пространственное распределение электронов. При данном значении орбитального квантового числа  $l$  они образуют оболочку, содержащую при полном ее заполнении  $2(2l+1)$  эквивалентных электронов. Электроны стремятся заполнить состояния с наименьшей энергией, т. е. соответствующие наиболее прочной связи. Следовательно, нормальная электронная конфигурация любого атома соответствует заполнению электронных состояний с наименьшими возможными энергиями. Энергия электрона тем меньше, чем меньше  $n$ . С уменьшением  $n$  увеличивается эффективный заряд ядра, действующий на электрон вследствие снижения экранирования. Сначала должен заполняться слой  $n=1$ , затем слой  $n=2$ , затем слой  $n=3$  и т. д. Иначе говоря, слои заполняются в порядке их удаления от ядра, начиная с самого внутреннего. Заполнение слоев с последовательными значениями  $n$  определяет общую структуру периодической системы элементов. Начало каждого периода таблицы Менделеева соответствует началу заполнения соответствующего

электронного слоя различных элементов: H — первого слоя, Li — второго, Na — третьего, K — четвертого, Rb — пятого, Cs — шестого, F — седьмого.

В начале периодической системы происходит полное заполнение слоев и число элементов в периоде совпадает с полными числами  $2n^2$  электронов в слое. В гелии с двумя электронами ( $Z=2$ ) полностью заполняется слой  $n=1$  и в первом периоде имеется всего два элемента. В неоне с десятью электронами ( $Z=10$ ) полностью заполняется вслед за первым слоем  $n=1$  и второй слой  $n=2$ ; во втором периоде имеется восемь элементов.

Дальнейшее заполнение слоев осложняется тем, что наряду с зависимостью энергии электрона от  $n$  весьма существенна и зависимость от  $n$  при заданном  $l$ , и поэтому при  $n \geq 4$  электроны с большим  $n$  и меньшим  $l$  имеют меньшую энергию, чем электроны с меньшим  $n$  и большим  $l$ . Поэтому в четвертом периоде ( $n=4$ ) вместо заполнения оболочки  $d$  ( $l=2$ ) начинается заполнение оболочки  $s$  ( $l=0$ ,  $n=4$ ). Подобная ситуация наблюдается во всех последующих периодах.

Таким образом, число элементов в периодах периодической системы и наличие характерных групп элементов объясняется порядком заполнения электронных оболочек.

Возбуждение атомов происходит в случае действия различных факторов: столкновения с быстролетающими частицами; столкновения с уже возбужденными атомами или молекулами; поглощения атомами световых квантов; перехода в энергию возбуждения теплоты химических реакций.

В обычных искровых и дуговых источниках возбуждения определяющую роль играют процессы соударения с электронами. Для возбуждения атома необходимо, чтобы энергия электрона была не мень-

ше энергии соответствующего уровня, такие соударения называются неупругими ударами первого рода.

В условиях термического равновесия распределение атомов и ионов по энергиям возбуждения постоянно во времени и задается формулой Больцмана:

$$N_m = N_0 \frac{g_m}{g_0} e^{-E/kT}, \quad (1)$$

где  $N_0$  — общее число атомов данного элемента;  $g_m, g_0$  — константы данного уровня и невозбужденного (статистические массы);  $T$  — температура.

Число ионов подсчитывается с помощью выражения Саха:

$$M = \frac{N_0}{Ne} C (kT)^{5/2} e^{-\varepsilon/kT},$$

где  $\varepsilon$  — потенциал ионизации данного элемента;  $Ne$  — концентрация электронов;  $C$  — постоянная.

Для определения концентрации возбужденных ионов, обладающих энергией возбуждения  $E_k$ , применяется формула

$$M_k = M \frac{g_k}{g_0} e^{-E_k/kT}.$$

Процесс излучения при самопроизвольном переходе атома на более низкий энергетический уровень называется спонтанным излучением. При таком переходе излучение представляет собой беспорядочную смесь квантов с различной длиной волны, которые отличаются частотой и фазой, результирующая имеет случайный характер (рис. 2, а). Это — некогерентное излучение. Альбертом Эйнштейном было высказано предположение, что наряду со спонтанным испусканием света должно происходить вы-

нужденное (стимулированное, когерентное, индуцированное). В этом случае пролетающий фотон при встрече с возбужденным атомом выбивает из него такой же фотон, длина волны, направление и фаза которого одинаковы с первым. Поскольку разность фаз одного знака сохраняется постоянной, то происходит сложение амплитуд, и результирующая колебаний достигает высоких значений (рис. 2, б).

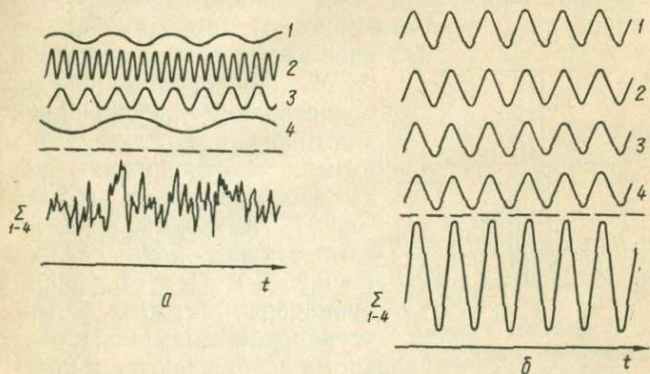


Рис. 2. Сложение некогерентного (а) и когерентного (б) излучений.

Если система, состоящая из нескольких атомов, находится в возбужденном состоянии, то образовавшиеся два фотона являются причиной появления следующих — наступает лавинообразное развитие процесса.

В обычном состоянии число электронов, находящихся на более высоком энергетическом уровне, с возрастанием порядкового номера этого уровня убывает, т. е. заселенность верхних уровней меньше, чем нижних. При этом поглощаются кванты электромагнитной энергии. Если же в системе создается

такое положение, что на более высоком уровне находится большее число электронов (так называемая инверсная заселенность), то при пропускании через такую среду излучения с соответствующей переходу частотой это излучение будет усиливаться [94; 114].

Рассмотрим основные особенности такого процесса на примере рубинового лазера, в котором для получения инверсной заселенности используется трехуровневая система (рис. 3), предложенная в

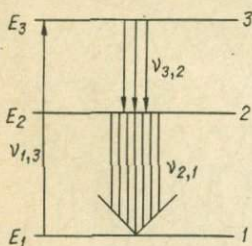


Рис. 3. Система с тремя уровнями энергии.

свое время Н. Г. Басовым и А. М. Прохоровым. Рубин представляет собой окись алюминия, в которой часть атомов алюминия замещена атомами хрома ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Активным веществом служат ионы хрома ( $\sim 0,05\%$ ). При облучении рубинового стержня светом ксеноновой лампы атомы хрома возбуждаются и переходят с основного уровня 1

на уровень 3, с которого часть возбужденных атомов переходит на уровень 2, а часть возвращается обратно на основной. Вероятность перехода с уровня 3 на уровень 2 в 200 раз больше, а с уровня 2 на основной в 300 раз меньше, чем с уровня 3 на уровень 1. Вследствие большой заселенности уровня 2 создаются необходимые условия для индуцированных переходов и первый же фотон выбьет из соседнего атома второй, далее эти два выбьют следующие и т. д. Те фотоны, которые двигаются не по оси стержня, выходят наружу и рассеиваются в пространстве в виде тепловой энергии. Интерес же для нас представляют фотоны, двигающиеся в осе-

вом направлении (рис. 4, а). Поверхности торцов стержня делают параллельными, полируют, одна из них полностью отражающая, другая — частично (10—20 %). Первый поток квантов от отражающей поверхности пойдет обратно, что приведет к дальнейшему увеличению числа индуцированных переходов. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока ионы хрома не отдадут свою энергию. Поток излучения в конечном счете выйдет через полупрозрачную поверхность стержня наружу, образовав лазерный луч.

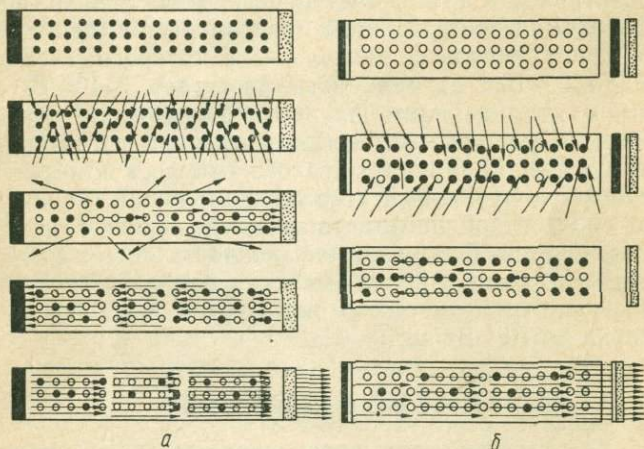


Рис. 4. Схема получения луча в активном веществе лазера.

Этот тип излучения носит название режима свободной генерации. При этом излучение начинается еще до окончания процесса накачки, что не позволяет возбудить большую часть активного вещества.

С целью увеличения мощности импульса сокращается его длительность. В этом случае при одина-

ковой энергии излучения мощность резко увеличивается. Если это сокращение достигает, например, миллиона раз, то во столько же раз возрастает мощность импульса (поскольку мощность есть частное от деления энергии на время). Создается эта ситуация следующим образом. Между стержнем и одним из зеркал помещается затвор, который препятствует прохождению света к зеркалу (рис. 4, б). Вследствие этого генерация не наступает и наибольшая часть активного вещества подвергается возбуждению. В этот момент затвор убирается (механически, электрически или за счет просветления вследствие фотохимических реакций) и вся энергия выделяется в одном импульсе, длительность которого весьма мала ( $\sim 10^{-9}$  с), мощность достигает  $5 \cdot 10^7$  Вт и выше. Этот вариант излучения называется режимом модулированной добротности или гигантских импульсов. Если на пути такого импульса поместить еще один рубиновый стержень, имеющий накачку от собственной лампы, то первый импульс резко усиливается. В этом случае мощность может возрасти на порядок и более. Имеются данные о том, что достигнуты плотности потока энергии после фокусировки до  $10^{17}$  Вт/см<sup>2</sup>.

### § 3. Спектральное разложение света

Как известно, под излучением понимается перенос энергии в пространстве от одного тела к другому либо с помощью материальных частиц, либо с помощью переменного электромагнитного поля [89]. Согласно ГОСТ 7601—78, основными характеристиками электромагнитных колебаний являются: амплитуда, фаза, период колебаний, частота, интенсивность излучения, длина волны, волновое число и т. д.

Амплитуда колебаний — наибольшее значение величины, изменяющейся по закону гармонического колебания фаза представляет собой аргумент функции, описывающий закон колебания.

Длина волны  $\lambda$  — расстояние, на которое смещается поверхность равной фазы волны за один период колебаний, обратная величина  $\sigma$  называется волновым числом. В качестве характеристики спектров используют частоту колебаний:

$$\nu = c_0/\lambda_0 = v/\lambda,$$

где  $c_0$  и  $\lambda_0$  — скорость света и длина волны в вакууме;  $v$  и  $\lambda$  — скорость света и длина волны в среде.

Если  $\lambda$  и  $\sigma$  зависят от показателя преломления среды, то  $\nu$  определяется свойствами источника излучения и является более общей его характеристикой.

Спектр представляет собой распределение мощности излучения по длинам волн или частотам, т. е. совокупность (дискретную или сплошную) монохроматических (характеризуемых одной длиной волны или частотой) колебаний, которой можно представить свет от какого-либо источника излучения.

При графическом изображении спектра на оси абсцисс откладываются  $\lambda$  или  $\nu$ , а по оси ординат — значения интенсивности спектральных линий, определяемых как мощность, излучаемая единицей объема источника в интервале длин волн, соответствующем ширине данной спектральной линии:

$$I = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda d\lambda,$$

где  $i_\lambda$  — спектральная мощность излучения данной линии;  $I$  — величина, пропорциональная квадрату амплитуды колебания.



0964

Ширина спектральной линии (полоса) определяется спектральным интервалом, равным ее ширине на уровне половины максимума излучения. Наиболее употребительной единицей для измерения длин волн является нанометр, микрометр.

Для получения эмиссионных спектров применяются призмы и дифракционные решетки. Спектральной призмой называется многогранник из прозрачного материала, при прохождении через который пучок лучей меняет свое направление. При этом способность призмы отклонять излучение различных длин волн на разные углы характеризуется угловой дисперсией:

$$D_{\beta} = d_{\beta}/d\lambda,$$

где  $d_{\beta}$  — угол между лучами с длинами волн  $\lambda$  и  $\lambda + d\lambda$ .

Линейная дисперсия  $D_l$  характеризуется линейным расстоянием  $\Delta l$  между центрами монохроматических изображений щели, отстоящих на интервал  $\Delta\lambda$ :

$$D_l = dl/d\lambda.$$

Дисперсия материала призмы описывается эмпирическими выражениями, например, формулой Гартмана:

$$n = n_0 + \frac{D}{(\lambda - \lambda_0)^{\alpha}},$$

где  $n_0$ ,  $D$ ,  $\lambda_0$  и  $\alpha$  — постоянные.

Угловое отклонение луча после прохождения им призмы (рис. 5)

$$\varphi = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \theta,$$

где  $\varphi$  — угол отклонения;  $\theta$  — преломляющий угол призмы;  $\varepsilon_1$  — угол падения лучей на призму;  $\varepsilon_2$  — угол выхода лучей из призмы.

Поскольку показатель преломления различных материалов с изменением длины волны изменяется нелинейно (рис. 6), то угловые расхождения лучей в различных областях спектра будут различными.

При использовании дифракционной решетки разложение света реализуется на основе интерферен-

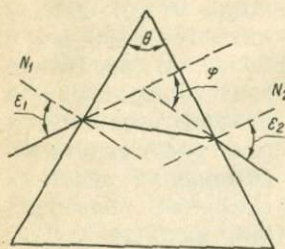


Рис. 5. Преломление лучей в плоскости главного сечения призмы.

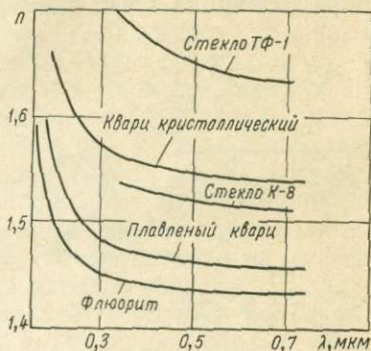


Рис. 6. Кривые дисперсии некоторых оптических материалов.

ции множества дифрагированных лучей света. Решетки делятся на прозрачные и отражательные, а по форме поверхности — на плоские и вогнутые.

В настоящее время более широкое распространение имеют отражательные дифракционные решетки, представляющие собой совокупность равноотстоящих друг от друга параллельных штрихов — канавок (рис. 7).

На рис. 7, а представлена схема дифракции на прозрачной решетке, согласно которой положение максимумов задается известной формулой

$$m\lambda = d(\sin \beta + \sin \alpha),$$

где  $d$  — постоянная (период) решетки, равная сумме ширины щели  $b$  и промежутка между щелями  $a$ ;  $\alpha$  — угол падения;  $\beta$  — угол дифракции.

Решетки изготавливают путем нарезки алмазными резцами металлического слоя, нанесенного на стеклянную подложку (рис. 7, б). Число штрихов — от 75 до 3600 на 1 мм, размер заштрихованной площади может составлять  $150 \times 100$  мм и более. В последние годы разработан и используется метод голографического изготовления решеток. Широкое применение находят реплики, имеющие достаточно высокое качество.

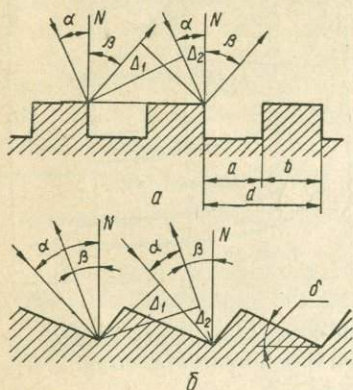


Рис 7 Дифракция лучей на прозрачной (а) и отражательной (б) решетках.

#### § 4. Интенсивность спектральных линий

Как известно, интенсивность спектральной линии, соответствующая переходу  $m \rightarrow n$ , выражается соотношением

$$I_{mn} = h\nu A_{mn} N_m.$$

С учетом выражения (1) получаем

$$I_{mn} = h\nu_{mn} A_{mn} \frac{g_m}{g_0} N e^{-E_m/kT}, \quad (2)$$

а для интенсивности искровых линий

$$I_{kr} = h\nu_{kr} A_{kr} \frac{g_k}{g_0} M_0 e^{-E_k/kT}. \quad (3)$$

Таким образом, при термическом возбуждении и ионизации интенсивность всех линий задается температурой источника, являющейся основным параметром, определяющим вид спектра.

Так как постоянные  $\nu$ ,  $A$  и  $g$  для большинства линий по порядку величин различаются незначительно, то из выражений (2) и (3) следует, что интенсивность линий в основном определяется энергией их верхнего уровня. Поскольку для резонансных линий эти значения минимальны, то они являются наиболее интенсивными, обеспечивающими чувствительность анализа в принятых условиях.

Сопоставление резонансных уровней различных элементов показывает, что строение внешних электронных оболочек, характеризующих прочность связи оптического электрона с ядром, определяет относительную чувствительность анализа элементов периодической таблицы. Так, наиболее чувствительно определены щелочные элементы, затем щелочно-земельные, а определены галоиды и благородные газы наименее чувствительно. Расчеты показывают, что при одинаковой концентрации возбужденных атомов натрия и кальция для резонансной линии Na 589,7 нм ( $E_m = 2,1$  В) и Ca 422,7 нм ( $E_m = 2,92$  В) чувствительность определения последнего будет примерно в 40 раз ниже, а для Mg 285,2 нм ( $E_m = 4,36$  В) чувствительность уменьшается уже в 20 000 раз.

Установлено, что различие в чувствительности определений уменьшается с повышением температуры источников; например, при  $T = 6\ 000$  °С разли-

чие в чувствительности определения магния и натрия составляет только 1 : 80.

Возрастание температуры приводит к увеличению интенсивности линии нейтральных атомов, достижению максимума и последующему уменьшению, а искровых — к повышению (рис. 8).

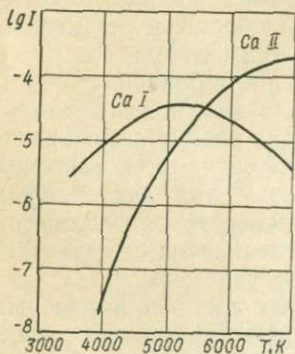


Рис. 8. Влияние температуры на изменение интенсивности дуговой и искровой линий кальция.

Из соотношений (2), (3) следует, что при постоянной температуре интенсивность линий данно-

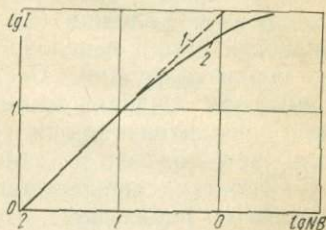


Рис. 9. Кривая роста для плазмы дуги постоянного тока: 1 — без самопоглощения; 2 — при самопоглощении.

го элемента линейно связана с концентрацией его атомов в излучающем источнике. Эта ситуация имеет место при малых концентрациях атомов поскольку влияние самопоглощения незначительно. С повышением концентрации частиц оно возрастает, что является причиной замедления роста интенсивности линий с увеличением числа частиц. Форма «кривой роста» (рис. 9) различна для разных линий и определяется, кроме температуры источника, вероятностью перехода данной линии  $A_{mn}$ , высотой ее нижнего уровня  $E_n$ , формой контура, шириной линии.

Для каждого небольшого интервала участки этой кривой можно представить отрезком прямой

$$\lg I = b \lg N_0 + k, \quad (4)$$

где  $b$  и  $k$  — постоянные для данного интервала концентраций.

В реальных источниках температура непостоянна по их объему, периферийные участки имеют меньшую температуру по сравнению с центральными. Это является причиной эффекта самообращения линий, вследствие чего центральные участки некоторых линий оказываются менее интенсивными, чем крылья линий. Это проявляется при повышенных концентрациях элемента, особенно для резонансных и наиболее интенсивных линий.

Процессы, определяющие поступление атомов из пробы в излучающее облако, весьма сложны и зависят как от источника возбуждения, так и от особенностей ее состава, структуры, размеров и т. д. Связь концентрации числа частиц в облаке с концентрацией атомов элемента в пробе может быть представлена формулой

$$N_0 = \alpha/\beta C, \quad (5)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — коэффициенты пропорциональности.

Подставляя выражение (5) в (4), получаем уравнение Ломакина—Шайбе

$$\begin{aligned} \lg I &= b \lg C + \lg a; \\ I &= aC^b. \end{aligned} \quad (6)$$

### § 1. Способы регистрации спектра

Установки для проведения спектрального анализа состоят из источника света, входного устройства, диспергирующей системы и регистрирующего устройства. В настоящее время практическое значение имеют следующие три способа регистрации спектра: визуальный, фотографический и фотоэлектрический.

К преимуществам фотографического способа следует отнести возможность одновременной регистрации всего актиничного участка спектра с высоким разрешением за относительно короткое время экспозиции. Спектрограммы хранятся неопределенно долго и отличаются большой мощностью информации, заключенной в пространстве двух непрерывных измерений: длины волны и интенсивности. Они пригодны для измерения длин волн неизвестных спектральных линий с высокой степенью точности. Поэтому фотографический способ незаменим при выполнении общих качественных и количественных анализов, например, уникальных образцов. Основным его недостатком является относительно невысокая экспрессность, обусловленная необходимостью обработки фотопластинки и последующего измерения почернений. Этого недостатка лишен фотоэлектрический способ, сочетающий высокую экспрессность и точность анализа с его относительно низкой трудоемкостью. Благодаря высокой производительности и высокой экономической эффективности, а также возможности полной автоматизации всего аналитического процесса фотоэлектрические установки предпочтительны в заводских спектральных

лабораториях, где требуется экспрессный текущий контроль содержания ограниченного числа одних и тех же элементов с повышенной точностью.

## § 2. Качественный анализ

Качественный спектральный анализ решает две задачи: установление наличия данного элемента в анализируемом образце и установление всех элементов, входящих в состав образца. Как правило, задачи качественного анализа решаются спектрографическими методами. Перед щелью спектрографа устанавливают диафрагму Гартмана, которая имеет последовательность вырезов, оставляющих открытой лишь определенный участок длины щели, это позволяет зарегистрировать на фотопластинке ряд спектров впритык без передвижения кассеты и обеспечивает неизменность положения спектральных линий во всей последовательности зарегистрированных спектров.

При решении первой задачи рядом со спектром анализируемого образца регистрируют спектр данного элемента, используя образец содержащий данный элемент в наиболее чистом виде. Задача решается утвердительно, если наиболее чувствительные линии спектра данного элемента присутствуют в спектре анализируемого вещества. Отсутствие же таких линий означает лишь то, что данный элемент может находиться в анализируемом образце в концентрации ниже порога обнаружения применяемых при анализе его спектральных линий (в принятых рабочих условиях).

Гораздо сложнее решается задача второго типа, решение которой обычно сопряжено с необходимостью отождествления неизвестных линий. Спектр анализируемого образца регистрируют впритык со

спектром чистого элемента, составляющего матрицу анализируемого образца. Например для черных металлов таким элементом является железо. Линии анализируемого образца, отсутствующие в спектре матрицы, считаются неизвестными и подлежат отождествлению. Для этого методом интерполяции вычисляют длину волны неизвестной линии, используя расстояния этой линии до двух соседних слева и справа линий железа с известными длинами волн. Расстояния измеряют на измерительном микроскопе или микрофотометре. Затем по установленной длине волны данную спектральную линию относят к тому или иному элементу, используя таблицы спектральных линий. В настоящее время существует много таких таблиц, систематизированных как по длинам волн, так и по элементам [96].

Недостатком некоторых является неполнота и наличие данных, нуждающихся в поправках.

Вследствие неизбежных погрешностей измерения длина волны устанавливается с некоторым доверительным интервалом, внутри которого может находиться ряд различных элементов. Для целей отождествления спектральных линий особенно пригоден атлас спектральных линий железа [45], представляющий собой комплект планшетов, на которых изображены увеличенные участки спектра железа, последовательно перекрывающие весь доступный для фотографирования интервал длин волн ( $\sim 210-660$  нм). На свободном поле планшетов рядом со спектром отмечены измеренные с высокой степенью точности длины волн большинства спектральных линий железа. Другой тип атласов спектра железа не имеет указаний длин волн, зато в них отмечены положения основных линий различных химических элементов, число которых доходит до

70. В приложениях к атласам подробно изложены приемы их применения, а также содержатся дополнительные сведения, облегчающие решение аналитической задачи.

### § 3. Полуколичественный анализ

Под полуколичественным анализом подразумевают обширный класс аналитических методов от оценочного до грубоколичественного анализа. В этих методах для каждого анализируемого элемента применяется несколько спектральных линий, поэтому, как правило, они являются фотографическими либо визуальными. Иногда термином «полуколичественный» характеризуют методы, дающие результаты анализа с точностью до множителя от  $1/3$  до 3 от истинного содержания. Но часто возникают ситуации, когда достаточно получить и более грубую оценку.

Основной трудностью разработки надежных полуколичественных методик является наличие матричных эффектов, состоящих в том, что интенсивность спектральной линии элемента примеси зависит от того, какой элемент составляет матрицу анализируемого образца. Известно много приемов подавления матричных эффектов, из которых наиболее употребительным является применение спектроскопических буферов и носителей.

В каждом отдельном случае соответствующая методика разрабатывается по стандартным образцам, число которых должно быть достаточным для численной оценки аналитического сигнала в каждом диапазоне. Обычно такая калибровка выполняется заблаговременно, и результаты ее представляются в виде таблиц. Но наиболее надежные результаты могут быть получены лишь при условии, что такая

калибровка воспроизводится при выполнении каждого анализа.

Разновидностью полуколичественного анализа является оценочный анализ, в котором измерения аналитического сигнала вообще не производятся, а заключение о составе анализируемого образца делается на основании визуальной инспекции спектрограммы. Оценочный анализ применяется для сортировки металла, предварительной оценки состава металла перед выполнением количественного анализа и т. п. При анализе металлических сплавов целесообразно выбрать ряд градаций содержания данного элемента: I — следы, причем едва видимые; II — примесь; III — компонента; IV — основная составляющая (матрица). Оценка «нуль» означает, что данный элемент не обнаружен, а знак «минус» — что оценка не проводилась.

#### **§ 4. Количественный спектральный анализ**

Количественный спектральный анализ основан на зависимости интенсивности спектральной линии элемента в спектре плазмы источника возбуждения света, где находятся пары анализируемого образца, от концентрации элемента в образце. Коэффициенты основной формулы зависят от многих факторов, определяющих условия анализа, таких как параметры генератора электрических разрядов, геометрия межэлектродного промежутка, время обжига и т. п. Усилия стабилизировать эти величины путем непрерывного контроля и регулировки стабильности подобных неучтенных факторов хотя и являются необходимыми, но оказываются недостаточными. Принципиальная возможность достижения требуемого уровня стабилизации параметров зависимости (6) открылась только после перехода от интенсив-

ности аналитической спектральной линии к отношению интенсивностей двух линий называемых аналитической парой. Из них одна линия, аналитическая, принадлежит определяемому элементу, а вторая, линия сравнения,— элементу так называемого внутреннего стандарта, содержащемуся во всех образцах в одинаковых концентрациях. Линию сравнения подбирают таким образом, чтобы отклик отношения интенсивностей аналитической пары на изменения неучитываемых факторов был минимальным (условие гомологичности). Иногда аналитическую линию сравнивают с фоном или неразложенным светом и лишь в редких случаях анализ выполняют без сравнения интенсивностей. Конкретным видом формулы (6) в фотографических методах является следующая:

$$\Delta S = \lg a + \gamma b \lg C, \quad (7)$$

где  $\Delta S = S_1 - S_2$  — разность почернений аналитической пары линий. В фотоэлектрических методах применяется аналогичная формула:

$$n = B \ln a + A + bB \ln C, \quad (8)$$

где  $n$  — отсчет регистрирующего устройства квантометра;  $A$  и  $B$  — параметры, определяемые инструментальными характеристиками квантометра.

Среди множества методов, основанных на применении формул (7), (8), наиболее фундаментальным является метод, именуемый «методом трех эталонов», хотя количество эталонов, равное трем, как правило, оказывается недостаточным а само понятие «эталон» заменено на стандартный образец. В фотографическом варианте метода на одной фотопластинке вместе со спектром анализируемого образца регистрируют спектры комплекта  $m$  образцов известного химического состава, называемых

стандартными. По физико-химическим свойствам они должны быть как можно ближе к анализируемому, а обеспечиваемый ими интервал концентраций определяемого элемента должен перекрывать анализируемый интервал. По измеренным значениям  $\Delta S$  или  $n$  и соответствующим значениям концентраций в стандартных образцах в координатах  $x = \lg C(C)$ ,  $y = \Delta S(n)$  отмечают точки для каждого образца. По этим точкам проводят плавную линию, называемую градуировочной кривой и часто имеющую линейный вид. По измеренной разности почернений аналитической пары линий анализируемого образца и полученной кривой определяют искомую концентрацию.

Экспериментально установлено, что от анализа к анализу положение градуировочной кривой меняется, несмотря на принятие всех возможных мер по стабилизации условий анализа. Наиболее частой формой изменения является параллельный сдвиг, реже — изменение наклона. С целью повышения экономичности и экспрессности анализа были разработаны методы, позволяющие по замеченной закономерности изменения параметров градуировочной кривой либо находить ее новое положение, ограничиваясь регистрацией спектра лишь одного стандартного образца (метод одного эталона), либо преобразовывать новые параметры к ранее установленным (метод твердого графика, метод переводного множителя и др. [52; 106]). Так, например, в методе без сопровождающих стандартных образцов [13] стабилизация достигается за счет преобразования аналитического сигнала ( $\Delta S$  или  $n$ ) по эмпирической формуле

$$y = (y_0 - y_1) / (y_2 - y_1),$$

где индекс 0 относится к стандартным и анализируемым образцам, а индексы 1 и 2 — к опорным.

За последние два десятилетия в связи с математизацией аналитической химии, нашедшей свое выражение в появлении новой отрасли науки — хеометрики и тесно связанной с применением ЭВМ в аналитическом процессе [121], в области спектрального анализа произошли изменения, приведшие к критическому пересмотру многих традиционно утвердившихся представлений и приемов. В углублении этого процесса сыграло роль быстрое развитие других инструментальных методов, например, рентгеноспектрального анализа, где градуировочные кривые имеют линейный вид в координатах  $x=c$ ,  $y=I$ . Это дает основание в общих рассмотрениях оперировать «обобщенными» переменными  $x$  и  $y$ , подразумевая под ними в зависимости от конкретного случая как концентрацию и интенсивность, так и образованные от них по определенным правилам формы. Кэмп и Хэйслер предложили рассматривать интенсивность как функцию концентраций всех элементов, присутствующих в анализируемом образце:

$$I_k = U_k(C_1, C_2, \dots, C_k, \dots, C_n), \quad (9)$$

где  $k$  — номер компоненты ( $k=1, 2, \dots, n$ );  $n$  — число компонентов. В обобщенных переменных уравнение (9) примет вид

$$y_k = V_k(x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_n), \quad (10)$$

так что считавшееся ранее основополагающим уравнение (8) или в обобщенных переменных

$$y_k = V_k(x_k) \quad (11)$$

становится теперь лишь частным случаем общего уравнения (10).

Переход от оперирования исключительно одномерными функциями типа (11) к многомерным (10) основывается на том положении, что каждый коли-

чественный спектральный анализ как процесс состоит из двух этапов, соответствующих решению двух противоположных по целям задач [84] установить спектроаналитические зависимости по данному комплекту стандартных образцов и по установленным зависимостям определить неизвестные концентрации. В соответствии с этим математическое выражение указанных зависимостей определяется целью данного этапа. На первом этапе, этапе калибровки, экспериментально получают калибровочные функции типа (10), (11), согласно которым интенсивность является функцией независимой переменной концентрации (или концентраций). На втором, аналитическом этапе используют функции

$$x_k = F_k(y_1, y_2, \dots, y_k, \dots, y_n) \quad (12)$$

или

$$x_k = f_k(y_k), \quad (13)$$

называемые аналитическими и получаемые математическим обращением калибровочных.

Из сопоставления выражений (10) и (12) следует, что для получения аналитической функции (12) лишь одного  $k$ -го элемента необходимо определить вид не только одной  $k$ -й калибровочной функции (10), но всю систему функций (10) числом  $n$ . Подобного рода трудноразрешимые подчас даже с применением ЭВМ задачи обусловили возникновение и развитие приемов прямого поиска вида аналитических функций (12), минуя поиск калибровочных. Неправомерность такого приема заключается в том, что в нем предполагается, что концентрация является функцией независимой переменной интенсивности. Тем не менее этот прием утвердил себя практически и, начиная с метода аппроксимирования многочленов [42], имеет множество успешных применений.

Выбор вида калибровочной функции является одной из наиболее ответственных операций аналитического процесса, так как во многом определяет последующую точность, длительность, стоимость, интервал анализируемых концентраций. При выборе подходящей калибровочной функции руководствуются в основном следующими критериями [127]:

1. *Согласованность.* Интенсивности, вычисленные посредством калибровочной функции по концентрациям применяемых стандартных образцов, должны минимально отличаться от измеренных экспериментально.

2. *Линейность.* Преимущества линейных калибровочных функций состоят в максимальной простоте математической обработки, минимальном числе необходимых стандартных образцов и связанной с этим наименьшей стоимости калибровки. Именно с целью достижения линейности нередко прибегают к преобразованию переменных, приводящему к вышеупомянутому «обобщенным» интенсивности и концентрации.

3. *Интервал анализируемых концентраций.* Желательно, чтобы весь анализируемый интервал был охвачен единственной калибровочной функцией.

Блок-схема алгоритма соответствующего поиска параметров калибровочной функции (11) изображена на рис. 10.

Как правило, поиск параметров  $a$  и  $b$  калибровочной функции ведут методами математической статистики. Поэтому исходные данные — массив измеренных по комплекту стандартных образцов интенсивностей — должен удовлетворять требованиям нормальности распределения и однородности дисперсий [12]. В соответствии с общепринятым положением, число повторений измерения интенсивности

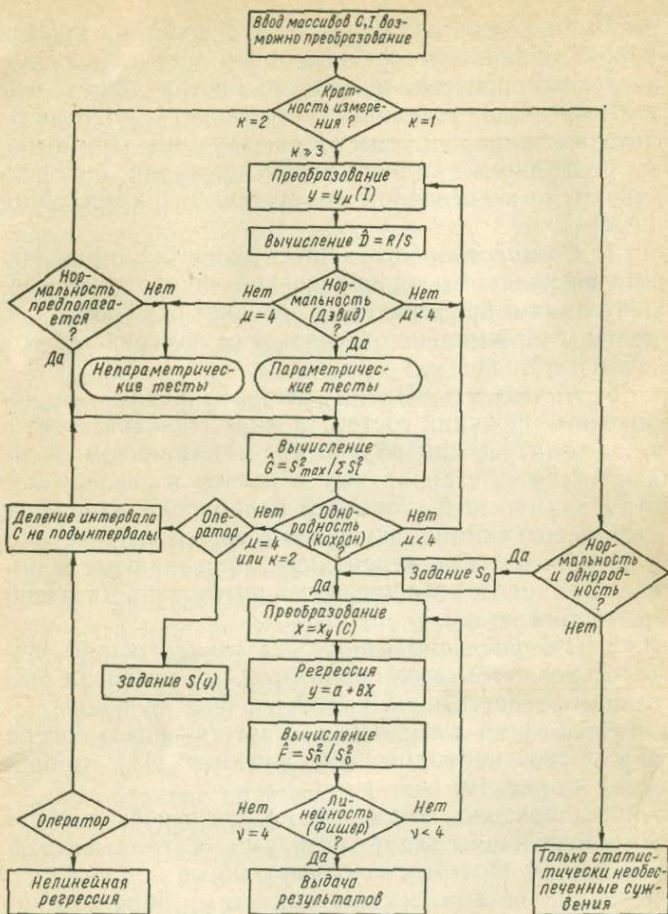


Рис. 10. Схема алгоритма поиска калибровочной функции.

$I_{ij}$  каждого ( $i$ -го) стандартного образца будем считать одинаковым и равным  $k$  ( $j=1, 2, \dots, k$ ). Испытание нормальности распределения возможно лишь в случае, когда число повторений  $k$  не меньше 3. Поэтому лишь при  $k \geq 3$  калибровка приобретает полноценное математическое обеспечение, а результаты математической обработки исходных данных способны дать оценку ожидаемой точности анализа. Из изложенного следует, что приведение названных выше испытаний является необходимой предпосылкой калибровки.

Испытание нормальности распределения удобно выполнять по критерию Дэвида  $\hat{D}_i$  (знак  $\wedge$  отличает оценочные значения критерия от теоретического  $D$ ):

$$\hat{D}_i = R_i/S_i,$$

где  $R_i = I_{i_{\max}} - I_{i_{\min}}$  — размах;  $S_i = \sqrt{(\sum I_{ij}^2 - \dots \leftarrow \dots \rightarrow (\sum I_{ij}^2)^2 / k) / (k - 1)}$  — стандартное отклонение.

Если вычисленное значение  $\hat{D}_i$  находится внутри интервала, задаваемого теоретическими значениями  $D_{\min}(p, k)$  и  $D_{\max}(p, k)$  для данной доверительной вероятности  $p$ , то с той же вероятностью для испытываемого массива интенсивностей имеет место нормальное распределение. Рекомендуется значение  $p=0,9$  [86].

Нормальность распределения интенсивностей открывает основной путь калибровки, называемый параметрическим, при котором калибровочную функцию находят методами регрессионного анализа с последующей оценкой линейности. Отсутствие нормальности вынуждает довольствоваться так называемым параметрическим способом, при котором

оценка параметров линейной регрессии является менее строгой.

Однородность дисперсий проверяют по критерию Кохрана ( $k \geq 2$ )

$$\hat{G} = S_{\max}^2 / \Sigma S_i^2,$$

где  $S_{\max}^2$  — наибольшая из дисперсий  $S_i^2$ . Однородность дисперсий с доверительной вероятностью, рекомендуемой здесь  $p=0,95$ , утверждается, если вычисленное значение  $\hat{G}$  не превышает соответствующего теоретического предела.

Если испытания нормальности или однородности не дают положительного результата, то следует проверить возможность его получения посредством преобразования интенсивностей  $y = y(I)$ . В общем можно испытать последовательность простых преобразований, например  $y_1 = I$ ,  $y_2 = 1/I$ ,  $y_3 = \sqrt{I}$ ,  $y_4 = \lg I$

Положительный результат испытания обобщенных интенсивностей  $y_{i1}$  по критериям  $D$  и  $G$  позволяет перейти к вычислению коэффициентов линейной регрессии по методу наименьших квадратов Гаусса, используя средние значения  $\bar{y}_i$ , найденные для соответствующих концентраций  $C_i$ .

Гипотезу линейности проверяют, используя критерий Фишера

$$\hat{F} = S_r^2 / S_0^2,$$

где  $S_r^2$  — остаточная дисперсия относительно линии регрессии,

$$S_r^2 = \frac{k}{n-2} \Sigma (y_i - \bar{y}_i)^2;$$

(число степеней свободы  $f_1 = n-2$ );  $S_0^2$  — осредненная дисперсия величин  $y_i$ , в рассматриваемом слу-

чае равна средней —  $S_0^2 = (\sum S_i^2) / n$  (число степеней свободы  $f_2 = n(k-1)$ ). Если экспериментальное значение  $\hat{F}$  не превышает соответствующего предельного теоретического значения  $F(p, f_1, f_2)$ , то гипотеза линейности с доверительной вероятностью  $p$ , рекомендуемой здесь также равной 0,95, принимается. В противном случае испытывают возможность линейаризации на последовательности простых преобразований  $x_v = x_v(C)$  аргумента  $C$ , например  $x_1 = C$ ,  $x_2 = 1/C$ ,  $x_3 = \sqrt{C}$ ,  $x_4 = \lg C$ . Если ни одно из преобразований не дает положительного результата, то обычно прибегают к вынужденному делению всего аналитического интервала на минимально возможное число диапазонов, на каждом из которых испытание линейности дает положительный результат. Тогда для каждого из диапазонов находят индивидуальную калибровочную функцию.

Если же для одного из преобразований  $x_v$  удастся достигнуть линейаризации, то уравнение калибровочной функции устанавливают как

$$\hat{y} = a + bx,$$

так что уравнение аналитической функции в обобщенных координатах имеет вид

$$x = (y - a) / b,$$

откуда по преобразованиям, обратным  $x$  и  $y$ , нетрудно найти уравнение аналитической функции в исходных переменных  $\hat{C} = f(I)$ .

Найденная описанным способом аналитическая функция позволяет предсказать ожидаемую точность анализа посредством вычисления соответствующего стандартного отклонения  $S(\bar{C})$  результатов анализа образца с числом повторения измерений  $k_0$  и средним значением  $\bar{C}$ . Используя асимптотиче-

ское приближение формулы Налимова [57] для большого числа образцов, получим

$$S(\bar{C}) = S(\hat{C}) / \sqrt{k_0},$$

где

$$S(\hat{C}) = \left| \frac{dC}{dx} \right| \frac{S_r}{b}.$$

При  $x = \lg C$ , что применяется в большинстве методов как фотографического, так и фотоэлектрического анализа, имеем  $dC/dx = \ln 10 C$ , откуда

$$S(\hat{C}) = 2,3\hat{C}S_r/b,$$

т. е. стандартное отклонение пропорционально измеряемой концентрации.

Мерой ожидаемой погрешности анализа при условии сходства анализируемых и стандартных образцов является доверительный интервал, определяемый пределами  $\pm t(p, n-2)S$  относительно найденного значения  $\bar{C}$  или  $\hat{C}$ , где  $t$  — критерий Стьюдента. С выбранной вероятностью  $p$  истинное значение концентрации  $C$  находится внутри доверительного интервала. Он включает в себя как случайную погрешность, выражающуюся в колебаниях измеряемой интенсивности относительно среднего значения, так и систематическую, наблюдаемую как отклонения средних значений измеряемой величины от гипотетической прямой линии.

Применение описанного способа иллюстрируется поиском аналитической функции при спектрографическом определении бора в низколегированных сталях [87].

Способ должен рассматриваться как обязательный при разработке или освоении новой методики, но может быть рекомендован и при выполнении особо ответственных анализов. Он дает представле-

ние об ожидаемой точности испытываемой методики и обеспечивает путь обоснования правильности полученных результатов при возникновении сомнения в них, например, со стороны заказчика. Одной из важных предпосылок его осуществления является однородность дисперсии. Хотя однородность дисперсий и наблюдается во многих случаях анализа, она составляет лишь частный случай более общей ситуации, когда дисперсия интенсивности зависит от уровня интенсивности. Описание соответствующего математического аппарата можно найти в литературе [119].

При необходимости учета межэлементных влияний калибровочная функция выступает как многомерная (10), а математический аппарат получения соответствующей аналитической функции (12) настолько сложен, что необходимые расчеты могут быть выполнены в приемлемые сроки только с применением ЭВМ. Однако относительная сложность расчетов окупается достигаемым выигрышем в точности.

После установления аналитической функции можно вычислить результаты анализа, используя формулу

$$X_0 = Y_0 B_0,$$

где  $Y_0$  — матрица факторов, составленная из обобщенных интенсивностей анализируемых образцов;  $X_0$  — матрица-столбец искомых обобщенных концентраций. Доверительный интервал рассчитывают по стандартному отклонению аналитической функции.

Вышеприведенные алгоритмы поиска вида аналитических функций количественного спектрального анализа являются составной частью общего математического аппарата, составляющего математи-

ческое обеспечение современных эмиссионных спектральных установок с ЭВМ. Они также могут быть реализованы в виде соответствующих программ для автономных ЭВМ с достаточным объемом памяти. В Институте черной металлургии МЧМ СССР, например, при расчете результатов спектрографического (спектрограф ПГС-2) и фотоэлектрического (квантометр ДФС-41) анализов широко применяются специально составленные программы [46; 84; 85; 86], реализуемые на ЭВМ М-6000, входящей в комплекс рентгеноспектрального квантометра КРФ-18 и работающей в автономном режиме.

С метрологической точки зрения количественный анализ является измерительным процессом (табл. 1). Точность измерения характеризует близость результата к истинному значению и определяется как случайной, так и систематической погрешностью. Величина случайной погрешности определяется в основном качеством средств измерений и характеризуется сходимостью измерений (разностью между наибольшим и наименьшим результатом параллельных измерений) и воспроизводимостью (рассеянием средних результатов во времени) и обусловлены, например, влиянием структуры, состава, пороками стандартных образцов и тому подобными причинами. Они определяют правильность анализа. Если ожидаемая точность анализа, как было показано, может быть определена еще на этапе калибровки, то реальную точность соответствующей методики можно определить только на втором этапе путем сопоставления результатов спектрального и химического анализов одних и тех же образцов. На втором этапе спектрального анализа существенную роль начинает играть ряд неучитываемых факторов, отсутствовавших на первом этапе: неоднородность анализируемых образцов, их

# 1. Термины и определения метрологических характеристик анализа вещества [99]

№ п/п	Термин	Определение
1	Анализ вещества	Получение опытным путем данных о химическом составе вещества
2	Количественный анализ вещества	Экспериментальное определение (измерение) концентраций (количества) химических элементов (соединений) или их форм в анализируемом веществе, выраженное в виде границ доверительного интервала (п. 26) или числа с указанием стандартного отклонения (22)
3	Метод анализа вещества	Краткое определение принципов, положенных в основу анализа вещества
4	Методика анализа	Подробное описание всех условий и операций, которые обеспечивают регламентированные характеристики правильности (31) и воспроизводимости (27)
5	Проба	Часть анализируемого материала, представительно отражающая его химический состав
6	Аналитическая навеска	Определенная часть пробы (5), используемая при выполнении единичного определения (13)
7	Аналитический сигнал	Среднее (математическое) ожидание результатов измерения физической величины, в заключительной стадии анализа функционально связанное с содержанием определяемых компонентов
8	Градуировочная характеристика	Зависимость аналитического сигнала от содержания определяемого компонента, устанавливаемая опытным или расчетным путем и выраженная в виде формул (градуировочная функция), таблиц или графиков, либо зависимость определяемого содержания компонента от аналитических сигналов в виде формул (аналитическая функция), таблиц или графиков
9	Коэффициент чувствительности	Значение первой производной градуировочной функции при данном определяемом содержании

№ п/п	Термин	Определение
10	Диапазон определяемых содержаний	Предусмотренная данной методикой (4) область значений определяемых содержаний
11	Нижняя (верхняя) граница определяемых содержаний	Наименьшее (наибольшее) значение определяемого содержания, ограничивающее диапазон определяемых содержаний (10)
12	Предел обнаружения	Наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие определяемого компонента с заданной доверительной вероятностью
13	Единичное определение	Однократное проведение всей последовательности операций, предусмотренных методикой анализа (4)
14	Результат единичного определения	Значение содержания определяемого компонента, найденное при единичном определении (13)
15	Параллельные определения	Получение нескольких результатов единичных определений (14) для одной пробы (5) практически в одинаковых условиях при фиксированной градуировочной характеристике
16	Результат анализа	Среднее значение (20) результатов параллельных определений (15)
17	Выборочная совокупность	Совокупность результатов измерений аналитических сигналов или определяемых содержаний, рассматриваемая как случайная выборка из генеральной совокупности, полученной в указанных условиях
18	Варианта	Отдельное значение измерения аналитического сигнала или определяемого содержания, входящее в состав выборочной совокупности (17)
19	Объем выборочной совокупности	Число вариант (18), составляющих выборку (17)
20	Среднее значение	Оценка положения центра рассеяния вариант (18), составляющих выборку (17)

№ п/п	Термин	Определение
21	Дисперсия	Характеристика рассеяния вариант (18) относительно среднего (20): $V = \frac{1}{f} \sum_{i=1}^m d_i^2,$ <p data-bbox="273 406 902 463">где <math>d_i</math> — случайное отклонение <math>i</math>-й варианты от среднего; <math>f</math> — число степеней свободы</p>
22	Стандартное отклонение	Характеристика рассеяния вариант (18), обычно рассчитываемая как корень квадратный из дисперсии (21), взятый с положительным знаком
23	Относительное стандартное отклонение	Отношение стандартного отклонения (22) к среднему значению (20)
24	Размах вариирования	Разность между наибольшей и наименьшей вариантами, составляющими выборку
25	Допустимое расхождение результатов параллельных определений	Регламентированная верхняя доверительная граница размаха (24) результатов параллельных определений (15)
26	Доверительный интервал	Интервал, в котором с заданной доверительной вероятностью содержится генеральное среднее для среднего
27	Воспроизводимость	Степень близости друг к другу вариант (18), составляющих выборку (17)
28	Действительное значение определяемого	Экспериментально полученное или расчетное значение определяемого содержания, настолько близкое к истинному, что для данной цели может быть использовано вместо него
29	Систематическое расхождение результатов анализа	Статистически значимая разность между двух результатами анализа (16) одной и той же пробы (5), полученными в различных условиях результатов анализа

№ п/п	Термин	Определение
30	Систематическая погрешность результатов анализа	Статистически значимая разность между средним (20) и действительным (28) значениями содержания определяемого компонента
31	Правильность результата анализа	Качество анализа, отражающее близость к нулю систематической погрешности (30)

несоответствие применявшимся при калибровке стандартным образцам и т. п. Поэтому ожидаемая точность анализа является верхним и вряд ли достижимым пределом реальной точности. Оценка реальной точности является составной частью метрологического контроля нестандартизованных методик выполнения измерений и средств измерений химического состава и регламентируется, например, в отрасли черной металлургии методическими указаниями [55], разработанными ИСО ЦНИИЧМ. Контроль основан на расчете показателей точности, сходимости и воспроизводимости по экспериментальным данным спектрального и химического анализа массива образцов и является обязательным этапом аттестации методики.

## § 5. Пределы обнаружения элементов

Под пределом обнаружения понимают наименьшую концентрацию или количество определяемого элемента, которые могут быть определены в анализируемом образце. При количественном спектральном анализе он определяет наименьшее воз-

возможное значение нижней границы анализируемого интервала концентраций.

Существенным физическим фактором, ограничивающим предел обнаружения, является наличие шума или фона вблизи аналитической спектральной линии. Как линия, так и фон подвержены статистическим флуктуациям, поэтому установление предела обнаружения должно быть основано на применении математической статистики. При этом измеряемой величиной является отношение интенсивности аналитического сигнала, в данном случае аналитической спектральной линии  $I_a$ , к интенсивности фона («шума»):  $y = I_a/I_f$ . Когда величина  $I_a$  соизмерима с  $I_f$ , неясно, обусловлена ли величина  $y$  действительным присутствием анализируемого элемента в образце или же случайными возмущениями, причиной которой могут быть как потери от разбрызгивания или поглощения, температурные флуктуации в источнике света, термический шум в усилителях, зернистость фотоэмульсии, погрешности измерений, так и всевозможные загрязнения. Численное значение флуктуаций величины  $y$  и их влияние на эту величину может быть определено только статистически, для чего необходимо выполнить не менее 20 измерений на холостом образце. По результатам измерений находят среднее значение  $y_{хол}$  и стандартное отклонение  $S_{хол}$ . Тогда нижний предел  $y_{lim}$  величины  $y$ , который может быть принят как достоверный и отличный от случайного высокого холостого измерения, определится как  $y_{lim} = y_{хол} + kS_{хол}$ , а предел обнаружения, выраженный в концентрации

$$C_{lim} = f(y_{lim}), \quad (14)$$

где  $f(y)$  — аналитическая функция (13), а  $k$  — коэффициент кратности, обычно выбираемый равным 3.

При  $k=3$  доверительная вероятность составляет около 0,95. Вероятностный характер формулы (14) усугубляется также тем, что распределение флуктуаций величины  $y$  в большинстве случаев имеет несимметричный характер. Кроме того, величины  $y_{\text{хол}}$  и  $S_{\text{хол}}$  являются лишь оценками, полученными по ограниченному массиву экспериментальных данных. Это обуславливает дополнительную неопределенность даже в случае, когда измерения  $y$  нормально распределены. В связи с неизбежной неопределенностью предела обнаружения представляется целесообразным применительно к концентрации выражать его только первой значащей цифрой.

## Глава III

### СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

#### § 1. Устройство спектральных приборов

Современный спектральный прибор [39; 56; 98] состоит из следующих основных частей: осветительной *I*, спектральной (оптической) *II* и приемно-регистрающей *III* (рис. 11).

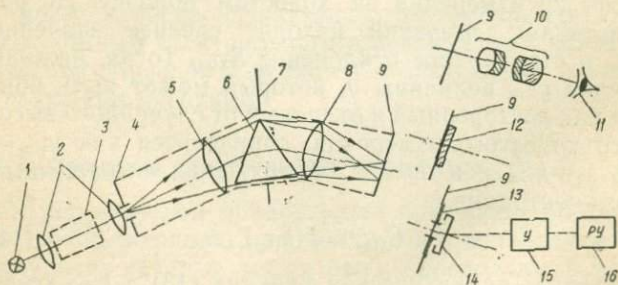


Рис. 11. Принципиальная схема спектрального прибора.

Осветительная часть состоит из источника света 1 и конденсорной линзы или зеркала 2, равномерно освещающего входную диафрагму 4 или входной зрачок 7, кюветного отделения (при адсорбционном анализе) 3. Источник излучения может конструктивно входить в состав прибора или быть удаленным от него на определенное расстояние, например, в случае изучения астрофизических объектов.

Спектральная часть включает в себя входной коллиматор (входная диафрагма 4 и входной объектив 5), диспергирующую систему 6 (призма или дифракционная решетка) и выходной объектив 8. В его фокальной плоскости 9 помещают переднюю фокальную плоскость окуляра, фотопластинки или входную диафрагму 13 при фотоэлектрическом методе регистрации спектра. В приемно-регистрирующую часть входит окуляр 10 и глаз наблюдателя 11 (при визуальном методе), фотопластинка или фотопленка 12 (при фотографическом), фотоумножитель, фотоэлемент, фотоспротивление 14, усилительное устройство 15, регистрирующее устройство (при фотоэлектрическом) 16. Последнее служит для усиления электрических сигналов приемника и их последующего преобразования.

Отдельные элементы из указанной схемы в некоторых спектральных приборах могут отсутствовать или быть совмещенными.

Спектральные приборы обычно классифицируются по ряду признаков [98]: 1) по рабочему диапазону спектра — дальний вакуумный (1—185 нм) и ближний (185—400 нм) ультрафиолет, видимый (400—760 нм), ближний (760—2500 нм), средний  $(2,5—50) \cdot 10^3$  нм и дальний  $(50—1000) \cdot 10^3$  нм инфракрасные участки; 2) по дисперсии — малой (десятки нм/мм), средней единицы (нм/мм), большой

(десятые доли нм/мм) и высокой (сотые доли нм/мм); 3) по диспергирующему элементу — по призмам или дифракционным решеткам, выбор которых определяется необходимым рабочим диапазоном спектра и потребной дисперсией; 4) по светосиле — малой, средней и большой; 5) по виду оптики — линзовой и зеркальной; 6) по быстродействию.

Если при работе прибора выделяется узкий участок спектра (одна спектральная линия), то аппарат называется монохроматором, а в случае регистрации достаточно протяженного диапазона спектра — полихроматором.

К приборам с визуальной регистрацией спектра при анализе сплавов относятся стилоскопы и стилометры, с фотографической регистрацией — спектрографы, с фотоэлектрической — спектрометры и квантометры.

При фотографической регистрации спектра необходимым дополнением являются микрофотометры, спектропроекторы, компараторы и измерительные микроскопы.

Основными требованиями к конструкции любых спектральных приборов являются [89]: обеспечение высокого качества изображения спектральных линий; реализация заданной точности показаний прибора; надежность в эксплуатации; удобство в работе; технологичность и экономичность конструкции.

## **§ 2. Приборы визуального спектрального анализа**

Для визуального анализа применяются стилоскопы и стилометры. На рис. 12 приведена оптическая схема стилоскопа СЛ-11 А. Он собран по автоколлимационной схеме. Отличительной чертой такой схемы является то, что в ней входной объектив одновременно является и выходным. Как видно из

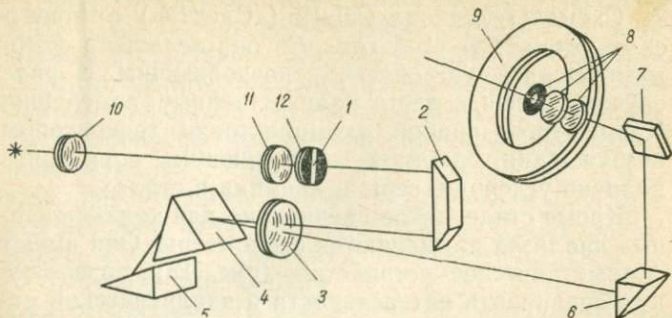


Рис. 12 Оптическая схема стилоскопа СЛ-11 А:

1 — щель; 2, 6 — поворотная призма; 3 — объектив; 4, 5 — двухпризменная диспергирующая система; 7 — зеркало; 8 — окуляр; 9 — фотометрический клин; 10, 11, 12 — трехлинзовая конденсорная система.

рис. 12, лучи, пройдя призму 4 и полупризму 5, отражаются от ее металлизированной задней поверхности и снова возвращаются к объективу. Они собираются им в его фокальной поверхности, которая предварительно плоским зеркальцем поворачивается на  $90^\circ$  для удобства наблюдения, не затемняя входную щель.

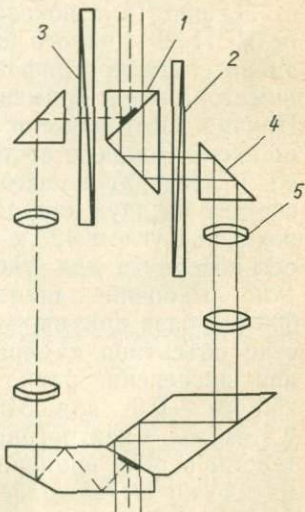


Рис. 13. Оптическая схема стилометра СТ-7:

1 — призма; 2, 3 — фотометрические клинья; 4 — призма; 5 — объектив.

Схема стилоскопа СЛ-12 («Спектр») отличается от схемы СЛ-11 А тем, что она оснащена фотометрическим устройством, позволяющим в ряде случаев успешно вести количественные измерения. Кроме того, прибор укомплектован генератором возбуждения спектров, позволяющим определять наличие углерода, серы и кремния в сталях.

Кроме стилоскопов специально для количественных анализов применяются стилометры. Они имеют фотометрическое устройство (рис. 13), позволяющее сравнивать интенсивности в аналитической паре спектральных линий. Принцип действия и оптическая схема СТ-7 более подробно описаны в литературе [39; 83].

### § 3. Приборы фотографического анализа

На рис. 14, а показана оптическая схема прибора ИСП-30 — одного из серийно выпускаемых призмных спектрографов. В качестве объектива коллиматора в нем применено параболическое зеркало. Призма изготовляется из кристаллического кварца по схеме Корню и состоит из двух полупризм: право- и левовращающего кварца. Объектив камеры состоит из двух кварцевых линз. Кассета расположена под углом  $42^\circ$  к оптической оси. Оптическая ось повернута для удобства работы зеркалом на  $180^\circ$ . Рабочий диапазон спектрографа — 200—600 нм, база призмы — 30 мм, относительное отверстие объектива камеры — 1:30. Обратная линейная дисперсия равна для 220 нм — 0,35; для 250 нм — 0,9; для 310 нм — 1,6; для 360 нм — 2,5 нм/мм. Спектрограф ИСП-30 снабжен фотозатвором и реле времени, с помощью которого автоматически выдерживается время предварительного обжига (обыскривания) и время экспозиции.

Выпускаемые ранее модели этой серии (ИСП-22 и ИСП-28) по оптической схеме отличаются в основном отсутствием плоского поворотного зеркала.

Для видимой области спектра выпускается прибор со стеклянной оптикой ИСП-51 (рис. 14, б). Трехпризменная система обеспечивает при любом положении ее составляющих прохождение вдоль оси прибора луча любой длины волны в минимуме отклонения. Это достигается согласованным поворотом от одной рукоятки каждой из трех призм. ИСП-51 может быть использован и как монохро-

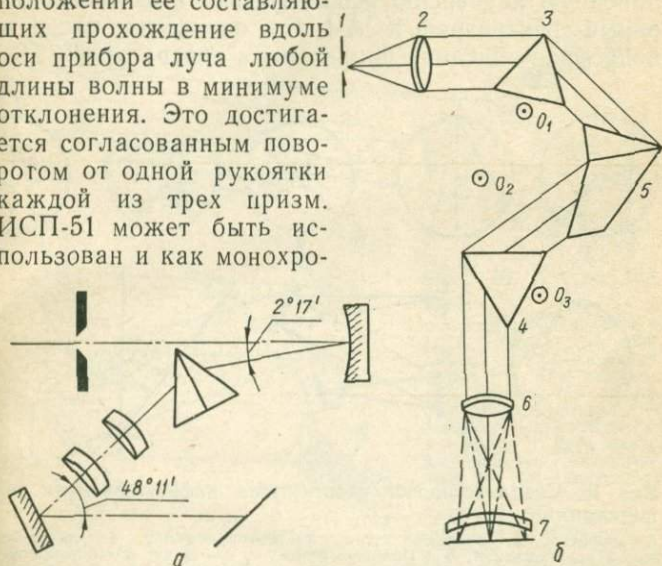


Рис. 14. Оптические схемы спектрографов ИСП-30 (а) ИСП-51 (б):

1 — входная щель; 2 — объектив коллиматора; 3, 4, 5 — диспергирующие призмы; 6 — объектив камеры; 7 — камера с корректирующей линзой.

матор, в этом случае в фокальной плоскости ставится выходная щель. Прибор комплектуется набором входных коллиматоров и выходных камер. Для целей спектрального анализа предназначены входной

коллиматор УФ-81 и выходная камера УФ-89. При их применении обратная величина линейной дисперсии для длин волн 400, 500, 600, 700 и 1000 нм (приведенных в середину фотопластины) равна соответственно 0,63; 1,75; 3,04; 5,05 и 11,6 нм/мм.

При необходимости иметь большую обратную линейную дисперсию используется автоколлимационный спектрограф КСА-1. Его оптическая схема и подробное описание приведены в литературе [39].

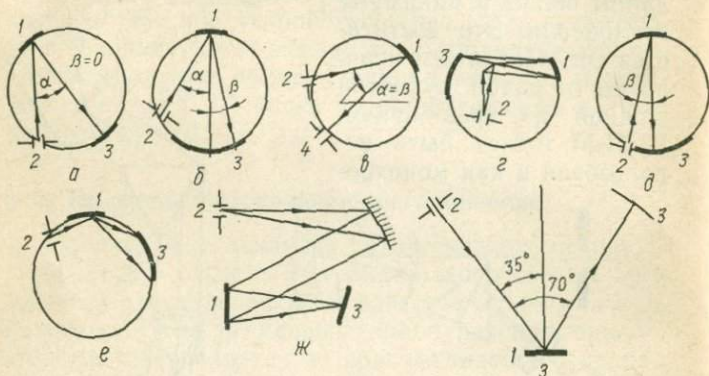


Рис. 15. Схема установок с вогнутыми дифракционными решетками:

1 — решетка; 2 — входная щель; 3 — фотоприемник; 4 — выходная щель; а — Роуленда; б — Пашена-Рунге; в, з — Иглы; д — нормального падения; е — скользящего падения; ж — Водсворта; з — Сен-Намиоки.

Дифракционные спектрографы в последние годы применяются довольно часто, особенно для спектрального анализа материалов, имеющих в спектрограммах многочисленные спектральные линии (например, редкоземельные элементы). На рис. 15 представлена схема установок с вогнутыми дифракционными решетками.

Модель ДФС-8 с плоской решеткой (рис. 16, а) предназначена для фотографирования спектров участками по 100 нм в диапазоне длин волн 200—1000 нм. Прибор построен по автоколлимационной горизонтально-симметрической схеме, снабжается дифракционными решетками 600, 1200 и 1800 штри-

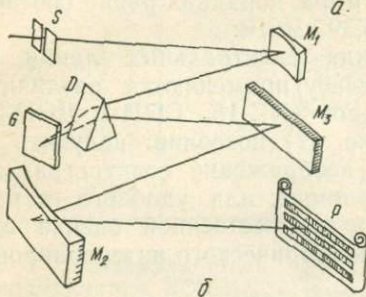
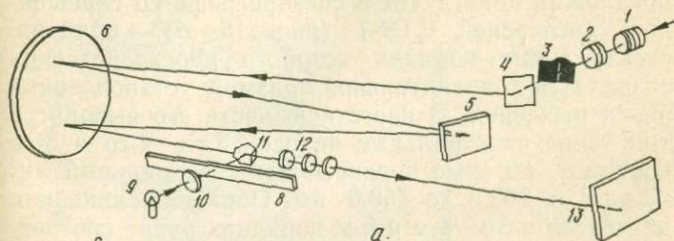


Рис. 16. Оптические схемы:

а — спектрографа ДФС-8 (1, 2, 3 — конденсаторные линзы; 4 — входная щель; 5, 11 — поворотное зеркало; 6 — объектив коллиматора; 7 — дифракционная решетка; 8 — шкала длин волн; 9 — лампочка накаливания; 10 — конденсор; 12 — проекционный объектив; 13 — кассета; б — СТЭ-1 (S — щель; G — решетка; D — призма;  $M_1$ ,  $M_2$  — фокусирующие зеркала;  $M_3$  — плоское зеркало; P — фотопленка).

хов на 1 мм. Обратная дисперсия в первом порядке для решетки 600 штрихов на 1 мм равна 0,6 нм/мм, для решетки 1800 штрихов — 0,2. Фокусное расстояние зеркала в этих приборах составляет 2,65 м.

Дифракционный спектрограф ДФС-13 имеет фокусное расстояние зеркала 4,0; обратная линейная дисперсия составляет 0,2—0,4 нм/мм.

Дифракционные приборы, при большой линейной дисперсии и разрешающей способности, имеют недостаток — наложение порядков спектров. Чем выше порядок, в котором работают для достижения большой дисперсии, тем уже величина свободной от наложения части спектрограммы. К. И. Тарасов предложил конструкцию спектрографа со скрещенной дисперсией СТЭ-1 (рис. 16, б) — прибора, спектральные порядки которого пространственно разводятся дополнительной призмой, установленной перед решеткой. В кассетную часть его выводятся три узкие спектральные полосы 3-го, 4-го и 5-го порядков, которые перекрывают спектральный интервал от 202,5 до 450,0 нм. Обратная линейная дисперсия в 3-м, 4-м и 5-м порядках равна соответственно 0,65; 0,49 и 0,39 нм/мм.

Для отождествления спектральных линий на спектрограмме по атласу применяются различные типы спектропроекторов (ПС-18, СПП-2, ДСП-2). Спектропроектор (рис. 17) позволяет получить на экране увеличенное изображение спектрограммы, заснятой на фотопластинке, для удобного ее рассмотрения, а также и количественной оценки при работе по методу фотометрического интерполирования [52].

При фотографическом методе количественного спектрального анализа для измерения почернений спектральных линий используются микрофотометры МФ-2, МФ-4, ИФО-451. На рис. 18 приведена оптическая схема наиболее распространенного микрофотометра МФ-2. Почернение фоточувствительного слоя под действием излучения характеризуется плотностью почернения

$$S = \lg \Phi_0 / \Phi,$$

где  $\Phi_0$ ,  $\Phi$  — световые потоки, прошедшие через про-

зрачный и почерневший слой эмульсии, соответственно.

Прямолинейный участок характеристической кривой в области нормальных почернений (рис. 19)  $CE$  выражается соотношением

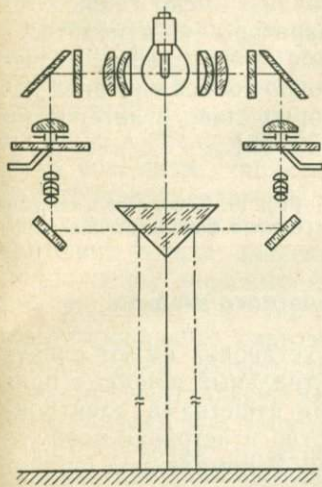


Рис. 17. Оптическая схема спектропроектора ДСП-1.

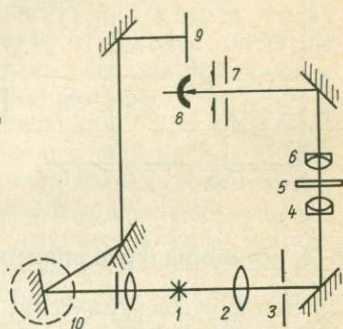


Рис. 18. Оптическая схема микрофотометра МФ-2:

1 — осветитель; 2 — конденсор; 3 — щель; 4, 6 — микрообъективы; 5 — фотопластинка; 7 — выходная щель; 8 — фотозлемент; 9 — экран; 10 — гальванометр.

$$S = \gamma (\lg H - \lg H_i) = \gamma (\lg Et - \lg H_i),$$

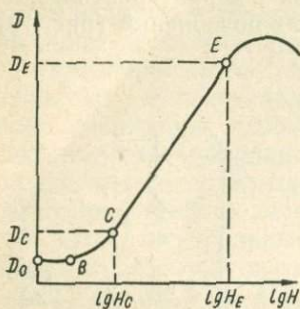
где  $H$  — количество освещения;  $\gamma = \lg \alpha$  — контрастность фотоэмульсии;  $E$  — освещенность в течение времени  $t$ ;  $H_i$  — инерция фотоэмульсии.

Поскольку  $E$  пропорционально  $I$ , то

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = \frac{S_1 - S_2}{\gamma},$$

отсюда получаем основное уравнение фотографического спектрального анализа

$$\lg \frac{C_1}{C_2} = \frac{S_2 - S_1}{\gamma}$$



Определенные значения в фотографическом анализе имеют также компараторы и измерительные микроскопы, достаточно полное описание которых дано в литературе [39; 52].

Рис. 19. Характеристическая кривая фотопластинки.

#### § 4. Приборы фотоэлектрического анализа

Все фотоэлектрические установки имеют следующие основные части: спектральный прибор с призмами или дифракционными решетками, электронно-регистрирующее устройство и источник возбуждения спектра со штативом. В комплекте с прибором может быть компьютер.

Существенной частью таких установок являются фотоприемники. К фотоприемникам относятся приборы, предназначенные для преобразования информации, содержащейся в электромагнитной волне оптического диапазона, в электрический сигнал, а также для преобразования спектрального состава или яркости изображения. Эти приемники разделяются на фотоэлементы (ФЭ), фотоэлектронные умножители (ФЭУ), электронно-оптические преобразователи (ЭОП) и др.

В фотоэлектрических спектральных приборах применяются ФЭ с внешним фотоэффектом и ФЭУ. Основной частью фотоэмиссионных приемников из-

лучения, определяющей их важнейшие характеристики, служит фотокатод. Это — электрод электровакуумного прибора, эмитирующий электроны под действием излучения определенной длины волны. При некоторой разности потенциалов между фотокатодом и анодом в цепи ФЭ будет протекать ток, пропорциональный падающему на фотокатод световому потоку. Чувствительность фотокатода (квантовый выход) характеризует отношение числа фотоэлектронов, выбиваемых из катода и попадающих на анод, к числу падающих фотонов.

К основным характеристикам ФЭ относятся: спектральная чувствительность фотокатода (с учетом светопропускания окна); зависимость тока от светового потока; зависимость тока в цепи анода от напряжения; зависимость глубины и фазы модуляции выходного сигнала от частоты синусоидально модулированного светового потока. Параметрами ФЭ являются: область спектральной чувствительности; тип спектральной характеристики фотокатода; спектральная чувствительность для заданной длины волны; световая (интегральная чувствительность); рабочая площадь фотокатода; номинальное напряжение питания; предел линейности; темновой ток; долговечность при заданном анодном токе и т. д.

Помимо фотокатода и анода ФЭУ имеет диодную систему, функцией которой является умножение электронного потока путем использования вторично-электронной эмиссии. Общий коэффициент усиления для ФЭУ, содержащего  $n$  эмиттеров, определяется соотношением

$$K = (\alpha\sigma)^n,$$

где  $\sigma$  — коэффициент вторичной электронной эмиссии;  $\alpha$  — часть эмитированных электронов, достигающих следующего эмиттера.

Обычно  $K = 10^7 \dots 10^8$ .

Чувствительность ФЭУ (анодная чувствительность) определяется как отношение выходного тока к световому потоку, падающему на фотокатод, и измеряется в амперах на люмен. Соотношение, характеризующее пороговую чувствительность  $\Phi_{\text{пор}}$ , определяющую наименьший световой поток, который может быть зарегистрирован прибором, характеризуется формулой

$$\Phi_{\text{пор}} = \frac{1}{\eta} \sqrt{\frac{2(1+B) I_T \Delta f}{e}},$$

где  $(1+B)$  — постоянная, определяемая конструктивными особенностями ФЭУ (1,5—3,0);  $I_T$  — ток термоэмиссии;  $\Delta f$  — полоса пропускания усилителя;  $e$  — заряд электрона;  $\eta$  — квантовый выход.

Известно, что световые потоки, меньше  $10^{-13}$  лм, с помощью ФЭУ уже не измеряются (это соответствует пороговой чувствительности около нескольких сотен фотонов в секунду). Поэтому для измерения слабых световых потоков применяются ФЭУ, работающие в режиме счета фотонов.

Обычно ток на выходе ФЭ и ФЭУ имеет малые значения для непосредственного измерения, для увеличения его значений применяются усилители различного типа. Более подробно устройство указанных приборов и особенности их работы описаны в литературе [39].

Фотоэлектрические методы анализа по сравнению с фотографическими обладают рядом преимуществ [39]:

1. Большой квантовый выход фотокатода. Если эквивалентный квантовый выход фотопластинки в оптимальных условиях не превышает 1% и, как правило, в 10—100 раз ниже этой величины, то

квантовый выход фотокатода более чем на порядок выше.

2. Фотоэлектрический метод позволяет получать результаты в виде числовых отсчетов спектральной яркости или пропорциональной ей величины.

3. Линейная зависимость фототока в широких пределах от величины падающего светового потока позволяет упростить градуировку измерительной системы.

4. В определенных условиях достижима точность фотоэлектрических относительных измерений до 0,1 %, а точность до 1 % является обычной, что примерно на порядок выше, чем в случае использования фотографической пластинки.

5. Спектральная чувствительность фотоэлектрических приборов позволяет продвинуться несколько дальше в ближнюю инфракрасную область, чем это можно сделать с помощью фотоэмульсий, чувствительных лишь до 1300 нм.

6. Высокая скорость определения химического состава сплавов при фотоэлектрическом методе имеет решающее значение при проведении экспресс-анализа.

7. Более высокая точность при анализе повышенных концентраций и значительно меньшая грудемость анализов, высокая экономическая эффективность от внедрения методов анализа в промышленность.

Вместе с этим при решении некоторых задач фотоэлектрические методы не могут конкурировать с фотографическими [39]. Например, фотопластинка регистрирует сразу широкую область спектра — на участке эмульсии длиной 5 см можно зарегистрировать до 5000 спектральных линий. На фотоэлектрическую регистрацию того же участка будет затрачено примерно в пять раз больше времени (полагая,

что чувствительность фотоэлемента в  $10^3$  выше таковой для фотопластинки, а время регистрации одного спектрального элемента в  $10^3$  раз меньше в случае фотоэлектрического метода). Кроме этого, высокая стоимость фотоэлектрической аппаратуры и сложность ее эксплуатации являются недостатками метода.

Для обозначения типов спектрометров целесообразно пользоваться установившимися терминами, а именно: квантометры и квантоваки. Последние — вакуумные, работают в области длин волн ниже 200 нм, которая обеспечивает возможность определения углерода, фосфора, серы и других элементов.

В спектрометрах с фиксированными приемниками света каждая спектральная линия измеряется отдельным приемником света (фотоэлементом или фотоэлектронным умножителем), установленным в фиксированном положении. В сканирующих спектрометрах один приемник света измеряет интенсивность спектральной линии внутреннего стандарта и установлен в фиксированном положении, а другой перемещается вдоль спектра и измеряет интенсивность необходимых спектральных линий.

Современные серийные приборы можно разбить на следующие группы:

1. Двухканальные спектральные приборы, предназначенные для поочередного определения нескольких элементов. Один из каналов выделяет излучение линии сравнения или по нему передается неразложенное излучение источника.

2. Двухканальные приборы со сканирующим устройством, позволяющие записывать интенсивности спектральных линий вдоль определенного участка спектра. Второй канал используется для регистрации излучения линии внутреннего стандарта.

3. Фотоэлектрические приставки к стандартным

спектральным приборам типа спектрографа, позволяющие сохранить возможность фотографической регистрации спектра.

4. Многоканальные приборы, получившие название квантометров.

5. Многоканальные приборы, предназначенные для работы в вакуумной области спектра (квантоваки).

6. Приборы для пламенно-фотометрического определения щелочных, щелочно-земельных и некоторых других элементов.

При рассмотрении особенностей работы фотоэлектрических установок по методу внутреннего стандарта с использованием электрических источников В. К. Прокофьевым, Л. Д. Кондрашевой и И. В. Подмошенским были сформулированы следующие требования. Метод должен обеспечивать регистрацию лучистых потоков порядка  $10^{-11}$  Вт и более с точностью до десятых долей процента. Необходима одновременная регистрация интенсивности нескольких спектральных линий по числу одновременно определяемых элементов. Должно быть реализовано усреднение интенсивности спектральных линий за время измерения, независимо от числа и длительности вспышек источника света. Метод должен быть пригоден для измерения отношения интенсивности спектральных линий, изменяющихся в пределах двух порядков. Желательно, чтобы шкала регистрирующего прибора была логарифмической, тогда градуировочные графики могут иметь вид прямых, удобных для практического использования. Процесс измерения интенсивностей спектральных линий должен быть автоматизирован, и регистрирующий прибор должен давать отсчет в процентах. Поскольку установки, как правило, работают в условиях мощных радиопомех со стороны источника

возбуждения, необходима достаточная защита прибора. В ряде случаев должно быть предусмотрено фотоэлектрическое устройство для установки выходных щелей на спектральные линии.

В. К. Прокофьевым был высказан ряд основных положений в отношении особенностей метода измерения относительных интенсивностей линий аналитической пары:

1. Ширина входной и выходной щелей прибора определяется тремя факторами — получение достаточного для измерения светового потока, надежное выделение измеряемых линий на выходных щелях; получение достаточно выгодного отношения сигнала к шуму, определяемому фоном в спектре.

2. Разрешающая способность прибора при достаточно широких входной и выходной щелях определяется иначе, чем для спектрографа при очень узкой входной щели. Она зависит от величины спектрального интервала  $\Delta\lambda$ , приходящегося на ширину  $a'$  выходной щели

$$\Delta\lambda = a' \frac{d\lambda}{dl},$$

где  $d\lambda/dl$  — обратная линейная дисперсия спектрального прибора.

3. Для фотоэлектрических установок особенно важна возможность использования предельно большого участка спектра. Этот участок со стороны больших длин волн ограничивается красной границей чувствительности фотоприемника (например, 650 нм для сурьмяноцезиевых катодов), со стороны коротких волн — прозрачностью окна приемника (приемник с кварцевым окном имеет границу чувствительности 160 нм).

4. Существенную роль играет рассеянный свет и потери света в спектральном приборе. Рассеянный

свет является причиной уменьшения отношения сигнала к фону и снижения чувствительности анализа. Снижение рассеянного света достигается уменьшением числа оптических поверхностей в приборе, а также применением систем, не имеющих специальной фокусирующей оптики. Приборы с дифракционными решетками имеют меньше рассеянного света, чем призмные. Однако в последнем случае потери света большие вследствие того, что падающий на решетку свет распределяется на несколько дифракционных спектров разных порядков.

5. Стабильность всей установки и ее оптической системы определяет устойчивое положение спектральных линий относительно выходных щелей. Причинами ухода линий с центров выходных щелей являются вибрация и изменение температуры всей установки.

6. От осветительных систем не требуется большой однородности освещения входной и выходной щелей по высоте, так как весь световой поток суммируется на фотокатоде приемника излучения. Чаще всего используются различные варианты трехлинзового освещения или растровая оптика. При работе в коротковолновой области осветительная оптика должна быть в достаточной степени прозрачна.

Основной целью автоматизации спектрального анализа при использовании фотоэлектрических приборов является переработка информации об интенсивностях измеряемых спектральных линий в данные о содержании определяемых элементов. При этом приборы должны обеспечивать автоматическое проведение предварительного обыскривания (обжига), интегрирования сигналов, выбор спектральных линий по заранее установленной программе и пред-

ставление выходных данных в определенном виде (запись на диаграммной бумаге, цифровое табло, цифровая печать, перфокарта и т. д.).

Особенности автоматизации многоканальных отечественных и зарубежных фотоэлектрических приборов рассмотрены в литературе [51; 104]. Например, в основу схемы прибора «Квантовак 31000» положен линейный ламповый усилитель постоянного тока с большим входным сопротивлением и сто-процентной отрицательной обратной связью. В основном комплекте установки показания выходного прибора пропорциональны усредненным значениям интенсивностей спектральных линий и в большинстве случаев связаны с концентрацией анализируемых элементов показательной функцией. Для представления результатов анализа в процентах концентрации определяемых элементов фирмой дополнительно поставляется аналоговая или цифровая вычислительная машина. Фирма обеспечивает различные варианты представления результатов анализа, начиная с основного варианта (ручной выбор каналов) до установки комплексного устройства с вычислительной машиной (прямая печать результатов в процентах концентрации и предварительный автоматический выбор программ).

Схема измерительного устройства прибора «Поливак Е 600» выполнена целиком на транзисторах и построена в модульном виде. Линейный балансовый вольтметр постоянного тока с полевыми транзисторами на входе используется для измерения зарядов на интегрирующих конденсаторах. Применение линейной измерительной схемы позволяет в большинстве случаев получить связь интенсивности с концентрацией в виде показательной функции. Для получения результатов измерения в процентах концентрации используются аналоговые или цифро-

вые вычислительные устройства. Например, аналоговое устройство для анализа низколегированных сталей представляет собой набор преобразователей, каждый из которых производит кусочно-линейную аппроксимацию соответствующей градуировочной кривой.

При этом нелинейный преобразователь делит градуировочную кривую на десять прямых отрезков. Количество нелинейных преобразователей определяет число градуировочных кривых, на которое может быть настроен прибор. По желанию заказчика в дополнение к основным устройствам фирма может поставить следующие узлы для получения выходных данных: перьевой самописец, автоматическое цифropечатающее устройство, вычислительное устройство с цифровой печатью и системой передачи данных.

Таким образом, современные квантометры имеют достаточно совершенные устройства измерения и переработки информации об интенсивностях спектральных линий в информацию о концентрациях, обеспечивающие необходимую точность и скорость операций [76].

В табл. 2 приведены основные характеристики отечественных и зарубежных фотоэлектрических приборов различных типов.

Отечественной промышленностью выпускается малогабаритный квантометр МФС-8 [100], оптическая схема которого представлена на рис. 20. Полихроматор состоит из осветительной системы, оптико-механической части, блока ФЭУ и блока регулирования напряжения питания ФЭУ. Спектр в этом приборе исследуется путем выделения аналитических спектральных линий регистрации и автоматической обработки сигналов этих линий с помощью фотоэлектрических приемников излучения

## 2. Основные параметры спектрометров

Тип спектрометра	Данные дифракционной оптики				Возможности измерения	
	Радиус кристаллы, мм	Число штрихов на 1 мм	Обратная линейная дисперсия, нм/мм	Спектральный диапазон, нм	Число приемных каналов	Число программ
Квантометр МФС-8	1000	1800	0,55	200—360	18	2
Квантометр МФС-6	1000	1800	0,55	200—360	16	2
Квантометр ДФС-36	2000	1800	0,27	190—500	36	12
Квантовак ДФС-41	1000	1800	0,55	175—380	24	4
Квантовак ДФС-51	1000	2400	0,416	175—340	24	4
Квантометр ДФС-40	1500	1800 2400	0,27 0,36	170—550	40	12
Квантометр ARL	1500	960	0,6	150—770	85	6
«Спектровак 1000», Модель ДВ-4	1000	1440	0,66	346—767	60	
«Поливак Е 960»	750	2442 1880	0,54	174—447 236—607	36	
«Поливак Е 1000»	750	2442 1800	0,54	159—864	60	
Поливак Е 980»	750	3300	0,399	176—324	20	
Спектрометр «Атом Скан-2000»	750	1200	0,5	178—780	20	

Источник возбуждения спектра  
(ИВС)

Принцип регистрации

ИВС-28 (дуга переменного тока, униполярная дуга, низковольтная искра)

Аркус (дуга переменного тока, низковольтная искра)

УГЭ-4 (универсальный генератор с электронным управлением)

ИВС-1, ИВС-2 (импульсный разряд в атмосфере аргона)  
ИВС-6

ИВС-2, ИВС-6, УГЭ-4 (высоковольтная искра повышенной частоты)

Универсальный многорежимный  
Многоступенчатый

Конденсированный дуговой разряд, тлеющий разряд, индуктивно-связанная плазма

Универсальный многорежимный

Конденсированная дуга, индуктивно-связанная плазма или тлеющий разряд

Высокочастотный генератор  
(2500 Вт)

Управляющий вычислительный комплекс УВК  
«Спектр-2-2» с печатающим устройством

Цифровой вольтметр  
Щ 1513

Цифровой вольтметр  
Щ 1511

Цифровой вольтметр  
Щ 1513

Управляющий вычислительный комплекс УВК  
«Спектр-2-2»  
ЭРУ-18-2 с УВК  
«Спектр-2-2»

Автоматизированные операции  
Микропроцессорная система управления и обработки результатов

Микропроцессорная установка

Микропроцессорная установка

Новое вычислительное и программное оснащение (система для обработки данных)

Вычислительная система на основе ЭВМ с математическим обеспечением ЭВМ,

Тип спектрометра	Данные дифракционной оптики				Возможности измерения	
	Радиус кривизны, мм	Число штрихов на 1 мм	Обратная линейная дисперсия, нм/мм	Спектральный диапазон, нм	Число приемных каналов	Число программ
Плазменный спектрометр «Атомкомп»	750	2400	0,54	170—500	62	
Плазменный спектрометр «САР-9000»	750	1510	0,92	190—900	50	
«Спектротест»	1000	2400	0,47	190—600	24	

(ФЭУ-39А, обладающие высокой стабильностью и чувствительностью в области 160—600 нм и сравнительно низким темновым током), регистрирующих и вычислительных устройств. Осветительная система полихроматора состоит из двух растров и кварцевой линзы насадки. Растр представляет собой плоско-выпуклую линзу с наклеенными на нее 24 маленькими линзочками. Каждая линзочка первого растра дает промежуточное изображение электрического разряда от ИВС, на соответствующей линзочке второго растра. Последний проектирует на входную щель изображение линз первого растра. Линза проектирует всю систему промежуточных изображений на дифракционную решетку. Растровый конденсор обеспечивает равномерное освещение входной щели всеми зонами источника излучения и проектирует на дифракционную решетку его многократное изображение. Это дает возможность значительно уменьшить влияние пространственного

Источник возбуждения спектра (ИВС)	Принцип регистрации
------------------------------------	---------------------

Искра обычная, дуга постоянного тока, электронный высоковольтный источник и индуктивно-связанная плазма  
Индуктивно-связанная плазма (В4 генератор)

дисплей

Дуга постоянного тока

Вычислительная система на основе ЭВМ с математическим обеспечением  
ЭВМ, дисплей или печатающее устройство

смещения разряда источника возбуждения спектра на воспроизводимость результатов анализа. Для автоматического управления работой системы МФС-8 и обработки выходной информации, а также контроля технического состояния системы используется управляющий вычислительный комплекс УВК «Спектр-2-2» с печатающим устройством. Система снабжена специальным механизмом шторок, что дает возможность увеличить число исследуемых элементов до 25.

Фотоэлектрический прибор ДФС-44 (рис. 21) состоит из полихроматора, источников возбуждения спектра УГЭ-4 и УГЭ-4М, ЭРУ-18-2 и УВК «Спектр-2-2» с печатающим устройством. Полихроматор оснащен устройством сканирования и автоматической корректировкой положения спектра, эти процессы осуществляются дискретным перемещением входной щели с помощью шагового двигателя, управляемого от ЭВМ. Кроме того, с помощью усо-

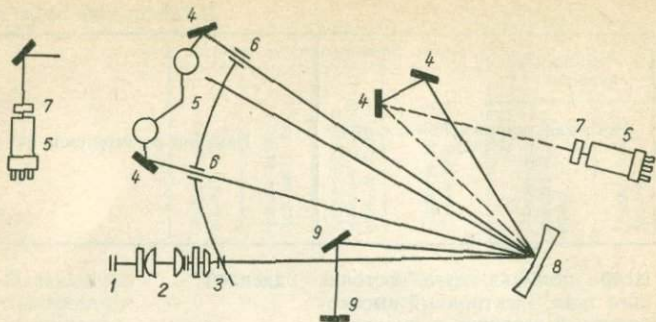


Рис. 20. Оптическая схема полихроматора МФС-8:

1 — источник света; 2 — осветительная система; 3 — входная щель; 4 — зеркала, 5 — ФЭУ; 6 — выходные щели; 7 — светофильтры; 8 — дифракционная решетка; 9 — окно с зеркалом для контроля заполнения решетки.

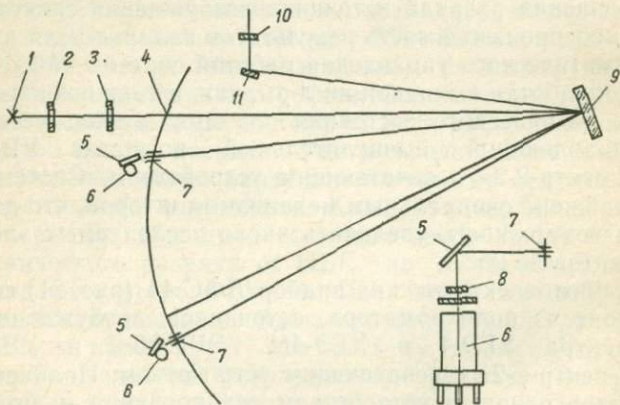


Рис. 21. Оптическая схема квантовака ДФС-41:

1 — источник света; 2 — конденсаторная линза; 3 — диафрагма; 4 — входная щель; 5 — зеркала; 6 — ФЭУ; 7 — выходные щели; 8 — светофильтры; 9 — дифракционная решетка; 10 — окно; 11 — зеркало для видимой области спектра.

вершенствованного штатива автоматически устанавливаются электроды на оптической оси. Квантовак ДФС-41 имеет 24 приемных канала и 4 программы (спектральный диапазон 175—380 нм, обратная линейная дисперсия 0,55 нм/мм).

Вакуумная установка ДФС-51 является дальнейшим усовершенствованием установки ДФС-41. Она состоит из вакуумного полихроматора, заимствованного от установки ДФС-41, источника возбуждения ИВС-6, ЭРУ-13, УВК «Спектр-2-2» и стенда для очистки и сушки аргона. Полихроматор выполнен с решеткой 2400 штрихов на 1 мм, что расширяет его аналитические возможности.

Источник ИВС-6, по сравнению с ИВС-2, обеспечивает увеличение мощности разрядных импульсов тока более чем в 5 раз и в 2 раза (до 300 импульсов в 1 с) увеличение частоты следования разрядных импульсов.

Универсальная фотоэлектрическая установка ДФС-40 является комбинированной, в ней имеются две оптические схемы (от установок ДФС-41 и ДФС-36), позволяющие работать как в ультрафиолетовой, так и в видимой областях спектра. Вакуумный полихроматор построен по оптической схеме с двумя выходными щелями и двумя вогнутыми решетками (1800 и 2400 штрихов на 1 мм), работающими одновременно. Полихроматор имеет два оптических входа от двух неподвижно установленных штативов, работающих попеременно от двух источников возбуждения спектра. В установке использованы ЭРУ нового блочно-модульного типа (на транзисторных интегральных схемах).

Квантометр АРЛ (рис. 22) имеет 85 приемных каналов, позволяющих работать по шести программам (спектральный диапазон 150—770 нм, обратная линейная дисперсия — 0,6 нм/мм).

В Англии фирмой «Хильгер» выпускаются спектрометры под общим названием «Поливак», которые широко применяются для проведения экспрессных автоматических анализов. Основой системы являются спектрометры «Поливак Е 960» и «По-

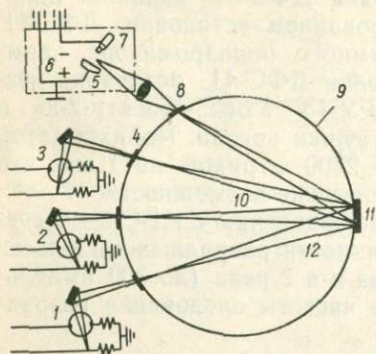


Рис. 22. Оптическая схема квантометра АРЛ:

1, 2, 3 — ФЭУ; 4 — выходные щели; 5 — образец; 6 — искровой штатив; 7 — постоянный электрод; 8 — входная щель; 9 — круг Роуленда; 10 — видимая область спектра; 11 — дифракционная решетка; 12 — ультрафиолетовая область спектра.

ливак Е 1000» (рис. 23), которые могут быть запрограммированы на обработку большого количества элементов. Оптическая схема спектрометра «Поливак Е 960» выполнена в двух вариантах (вакуумном и воздушном). Более сложные аналитические задачи решаются с помощью спектрометра «Поливак Е 1000» (он имеет две щели и две голографические дифракционные решетки и может одновременно работать в диапазоне 159—864 нм). Интенсивность всех выбранных аналитических спектральных линий измеряется одновременно и система управления прибором и обработки данных, управляемая микропроцессором, сразу подсчитывает концентрацию каждого элемента. Следует отметить, что первичная щель спектрометра размещена перпендикулярно к разряду. Благодаря этому уменьшается влияние поперечного перемещения разряда на воспроизводи-

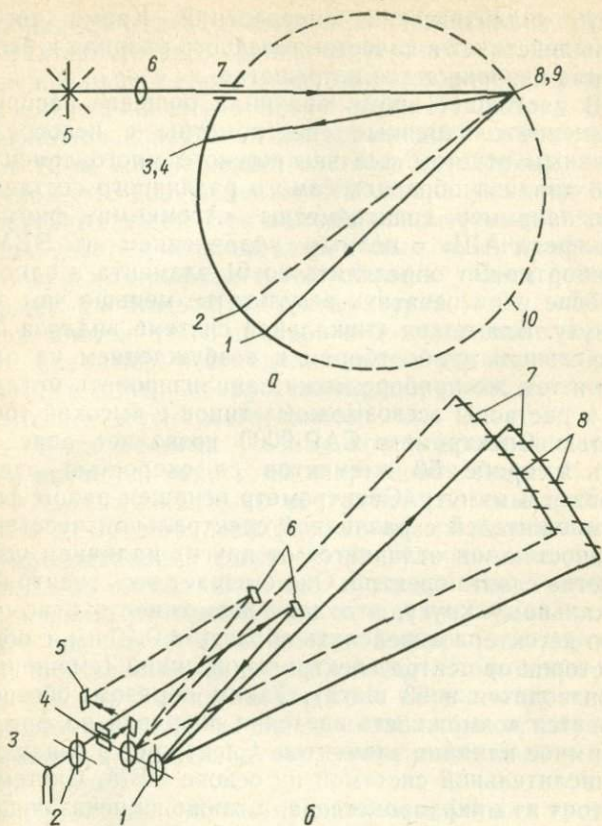


Рис. 23. Оптическая схема спектрометров:

*a* — «Поливак Е-960» (1 — 236,5 нм; 2 — 170,0 нм (нормаль решетки); 3 — 607,4 нм; 4 — 447,7 нм; 5 — разряд; 6 — линза; 7 — входная щель; 8 — решетка 2442,2 штриха на 1 мм; 9 — решетка 1800 штрихов; 10 — круг Роуланда);  
*б* — «Поливак» Е1000» (1 — решетка; 2 — линза; 3 — разряд; 4 — входные щели; 5 — перископические зеркала; 6 — плоские зеркала; 7 — фокальные плоскости; 8 — выходные щели).

мость аналитических определений. Кроме того, щель действует в качестве точечного разряда и весь разряд изображается на решетке.

В настоящее время получили большое распространение плазменные спектрометры с непосредственным отчетом для экспрессного многоэлементного анализа образцов самого различного состава. Это, например, спектрометры «Атомкомп» фирмы «Джерелл АШ» с полным управлением от ЭВМ. Прибор может определить до 61 элемента в одном образце и распечатать результаты меньше чем за минуту. Благодаря уникальной системе анализа с раздельным пробоотбором и возбуждением на одном и том же приборе можно анализировать металлы и растворы всевозможных типов с высокой точностью. Спектрометр САР-9000 позволяет определять в пробе 50 элементов со скоростью один образец в минуту. Спектрометр оснащен рядом фотоумножителей с различной спектральной чувствительностью, он отличается от других наличием устройства сдвига спектра. Оно смещает весь спектр по фокальному кругу, что дает возможность с помощью детектора определять область  $\pm 0,10$  нм, с обеих сторон от центра спектральной линии (смещение производится в 63 шага). Таким образом, обеспечивается возможность введения поправки на фон и взаимное влияние элементов. Спектрометр оснащен вычислительной системой на основе ЭВМ. Система состоит из микропроцессора, а также из печатающего устройства. Калибровка прибора, выбор линии, построение градуировочной кривой для каждого элемента, расчет поправок на фон и влияние других элементов, а также анализ сложных проб выполняется самой ЭВМ.

Широкое применение для быстрой сортировки металлических материалов получил компактный

мобильный спектрометр «Спектротест», который характеризуется широким спектральным диапазоном и большой дисперсией (голографическая решетка имеет 2400 штрихов на 1 мм). К прибору подключается кварцевый светопроводный кабель длиной 10 м, соединяющий пистолет с возбуждающим щупом, что дает возможность проникнуть в труднодоступные места. При помощи кварцевого светопровода удается использовать самые чувствительные линии в ультрафиолетовой области. «Спектротест» может работать при температурах  $-20...+50^{\circ}\text{C}$ . При помощи этого прибора непосредственно на месте, например, в складах, в цехах проводятся сортировка, контроль труб, слитков, прутков, листового железа и других материалов.

Обязательными частями конструкций квантовок являются вакуумная и аргоновая системы.

Основные элементы вакуумной системы прибора ДФС-31 представлены форвакуумным насосом и полупроводниковой ловушкой для улавливания паров масла из насоса. С целью предохранения камеры спектрального прибора от попадания масла из насоса при выключении его или в аварийных случаях имеется электромагнитный клапан. С помощью этого клапана можно изолировать спектрометр от поступления в него масла из насоса при проверке и ремонте, а также в случае прекращения подачи тока или аварий.

Аргоновая система предназначена для продувки штатива перед проведением анализа и во время его, подачи аргона в зону обыскривания (обжига), обеспечения прохождения излучения между разрядом и линзой в шумановской области. Кроме этого, необходима промывка штатива умеренным потоком в перерывах между анализами, а также поддержания слабого потока аргона от линзы к насосу, что-

бы удалять от линзы масляные пары. Аргон, выходящий из штатива, попадает в фильтры, которые очищают его от твердых частиц и создают небольшой избыток давления в штативе.

Спектрометры имеют разнообразные конструкции штативов. В случае квантоваков конструкция штатива усложняется, поскольку необходима его герметизация для проведения анализа в токе аргона, позволяющего исключить поглощение света в области длин волн короче 200 нм.

В соответствии с типом спектрометра конструкция штатива предусматривает как обычное нижнее расположение пробы, например, в ФЭС-1, так и верхнее. Последний вариант находит большее применение, поскольку позволяет анализировать пробы разнообразной конфигурации, кроме этого, возможно четкое и воспроизводимое фиксирование площадки обыскривания пробы по отношению к оптической оси прибора.

Обычно корпус спектрометров закрыт кожухом с теплоизолирующей обшивкой для обеспечения стабильности положения спектра. Выходные щели в приборе устанавливаются на спектральные линии по шкале длин волн и окончательно по микроскопу при фотоэлектрическом контроле с точностью  $\pm 5$  мкм. Стабильность положения выходных щелей относительно аналитических линий является одним из основных требований к конструкции прибора. Причиной смещения могут быть температурные деформации корпуса. В квантовках это может быть следствием деформации корпуса при создании вакуума внутри прибора и из-за вибраций при работе вакуумного насоса. Так, основные узлы прибора ДФС-31 обеспечивают достаточную стабильность крепления щелей при работающем насосе. Работающий длительное время прибор достигает стабиль-

ного состояния через 19—20 ч после включения, в дальнейшем колебание температуры помещения в пределах 2—3 °С не сказывается на положении спектра.

В приборе АРЛ 31000 постоянная температура поддерживается с помощью термостата. При этом воздух нагревается теплоизолирующим кабелем, равномерно покрывающим шкаф, в котором помещен спектрометр. Циркуляция воздуха производится посредством двойного вентилятора и воздухопровода под корпусом спектрометра.

#### Глава IV

### ИСТОЧНИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ

#### § 1. Дуговой и искровой разряды

С целью возбуждения атомов материала пробы в эмиссионном спектральном анализе используются различные типы электрических разрядов: электрические разряды дуги переменного и постоянного тока, униполярные разновидности дугового разряда; разряды низковольтной, высоковольтной и высокочастотной искры; импульсные разряды большой мощности; комбинированные разряды.

Дуга постоянного тока является одним из распространенных источников света. Начавшийся разряд поддерживается за счет термоэлектронной эмиссии с раскаленной поверхности катода. Сила тока дугового разряда определяется по формуле

$$I = U / (R_d + R_0),$$

где  $U$  — напряжение источника питания;  $R_d$  — сопротивление дуги;  $R_0$  — балластное сопротивление.

Для зажигания и поддержания дугового разряда переменного тока (рис. 24) используются токи высокой частоты.

Возможность возбуждения атомных спектров элементов с относительно высокими потенциалами ионизации (5—10 эВ) объясняется большими температурами плазмы (4500—8000 К) дугового разряда и концентрацией электронов  $5 \cdot 10^{14}$ — $10^{16}$  см<sup>-3</sup> [108; 112].

Дуговой разряд главным образом используется для определения содержания элементов с пределом обнаружения  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  % по массе.

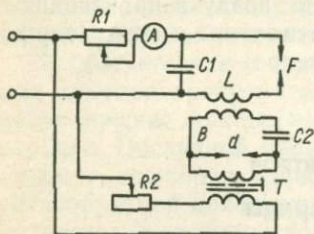


Рис. 24. Принципиальная схема дуги переменного тока.

Искровой разряд, в отличие от дугового, характеризуется повышенной плотностью тока у катода ( $\sim 10^6$  А/см<sup>2</sup>) и высокой скоростью нарастания тока ( $> 10^8$  А/с).

Среднее значение тока определяется соотношением

$$I = U/\pi \sqrt{C/L},$$

где  $C$  — емкость конденсаторов;  $L$  — индуктивность разрядного контура.

Температура плазмы в первом приближении пропорциональна плотности тока, она быстро возрастает с уменьшением самоиндукции и повышением емкости.

Искровой разряд действует на электроды кратковременными импульсами большой мощности, материал электродов выбрасывается взрывообразно в виде факелов без заметного нагрева всей массы электрода. Пределы обнаружения примесей при прямом анализе металлов и сплавов составляют  $10^{-1}$ — $10^{-3}$  % по массе. Высокие температуры искрового разряда ( $\sim 10\,000$ К) обеспечивают возмож-

ность определения элементов с высокими потенциалами возбуждения атомов.

Простейшая электрическая схема искры представлена на рис. 25, а. Когда напряжение на обкладках конденсатора достигает напряжения, достаточного для пробоя аналитического промежутка, происходит пробой, который длится  $10^{-8}$  с; сопротивление разрядного промежутка понижается

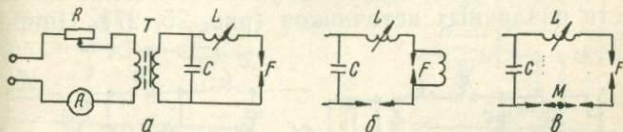


Рис. 25. Принципиальные схемы генераторов высоковольтной искры:

а — высоковольтной конденсированной искры; б — питания конденсированной искры с двумя промежутками; в — Фейсснера с вращающимся механическим прерывателем.

до нескольких Ом, а напряжение падает до нескольких десятков Вольт. Пробивное напряжение более стабильно в «управляемых» схемах с двумя разрядными промежутками (рис. 25, б). Оно определяется величиной и состоянием вспомогательного разрядного промежутка. Аналитический промежуток замкнут омическим и индуктивным сопротивлением. По мере зарядки конденсатора повышается напряжение на электродах вспомогательного разрядника. В момент пробоя вся разность потенциалов оказывается сосредоточенной на электродах аналитического промежутка и происходит его пробой. Другой способ управления разрядом осуществляется в схеме Фейсснера (рис. 25, в), где высоковольтная цепь замыкается с помощью механического прерывателя.

Различные варианты дугового и искрового разрядов, в том числе униполярных, и особенности их

применения достаточно полно описаны в литературе [17; 18; 22; 23; 39].

Все более широкое распространение получают комбинированные источники возбуждения [17]. Суть в том, что многие задачи анализа конкретных материалов решаются только раздельно с использованием дуговых и искровых источников, что вызывает значительные неудобства. Поэтому предложены схемы, позволяющие получать сочетание достоинств различных источников (рис. 26, 27). Напри-

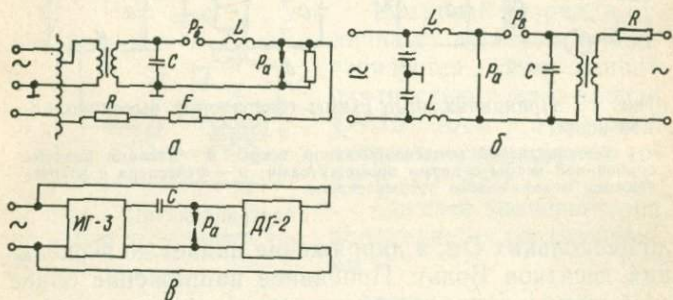


Рис. 26. Схемы комбинированных источников:

а — дуговой разряд с высоковольтными разрядами; б — импульсно-дуговой разряд; в — суперпозиция дугового разряда и конденсированной искры.

мер. К. П. Андреевой и Г. П. Старцевым [6] разработан источник возбуждения газов в сплавах, основанный на комбинации колебательного и апериодического  $RLC$ -разрядов в одном аналитическом промежутке. В этой схеме осуществляется строго униполярный разряд с высокой амплитудой разрядного тока ( $I_{\max} \geq 350$  А) и достаточно крутым фронтом его волны ( $dl/dt \geq 5 \cdot 10^6$  А/с) без значительного увеличения емкости и роста напряжения.

В работе Н. К. Рудневского и В. Г. Резчикова [79] описаны комбинированные схемы импульсно-дуговых генераторов, устойчиво работающих в режиме с широким изменением параметров разряда.

Учитывая многообразие выпускаемых источников возбуждения спектров, сведения о которых уже опубликованы во многих книгах, ограничимся рассмотрением только некоторых из них.

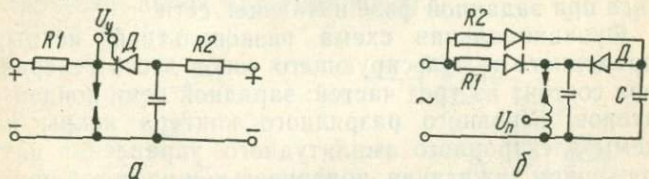


Рис. 27. Схемы комбинированных импульсно-дуговых источников:

*a* — дуга постоянного тока и импульсный разряд (50—400 Гц); *б* — униполярная дуга переменного тока и низковольтный импульсный разряд (50 Гц); *в* — униполярная дуга переменного или постоянного тока и низковольтный импульсный разряд (50—4000 Гц).

Весьма совершенным источником возбуждения является универсальный генератор УГЭ-4 с электронным управлением [23]. Питание генератора: трехфазная сеть 380 В (максимальная мощность 8 кВА) с частотой 50 Гц. Электрические режимы возбуждения спектра осуществляются в следующих источниках: дуга переменного и пульсирующего токов с фазовым управлением моментом поджига с частотой 100 и 33,3 разряда в секунду, максимальная сила тока 13,5 А; дуга постоянного тока до 25 А; низковольтная искра; высоковольтная конденсированная искра в пределах 7500—14 000 В; низ-

ковольтная искра постоянного тока; импульсный разряд большой мощности, питаемый постоянным током, емкость конденсатора 800—2348 мкФ.

Функциональная схема дуги переменного и пульсирующего токов генератора УГЭ-4 состоит из двух частей: основного разрядного контура и принудительного зажигания дугового разряда в аналитическом промежутке высокочастотной искрой поджига при заданной фазе питающей сети.

Функциональная схема низковольтной искры переменного и пульсирующего токов этого генератора состоит из трех частей: зарядной цепи конденсаторов, основного разрядного контура искры и схемы электронного амплитудного управления напряжением зажигания, полярностью и частотой разрядов. Генератор обеспечивает регулирование частоты разрядов: низковольтной искры переменного тока — от 100 до 400 импульсов в секунду; пульсирующей искры — от 50 до 200. Он позволяет получить пониженные частоты разрядов для искры переменного тока 33 импульса в секунду и для униполярной пульсирующей искры — 50; 25; 12,5 импульсов в секунду, а также одиночные разряды низковольтной искры.

Наконец, функциональная схема высоковольтной искры генератора состоит из трех частей: зарядной цепи конденсаторов, основного разрядного контура искры и схемы электронного амплитудного управления напряжением зажигания искры. В режиме высоковольтной искры генератор обеспечивает регулирование частоты разрядов — 100, 200, 300, 400 импульсов в секунду, что позволяет уменьшить время обжига и экспозиции, а также повысить точность анализа.

Универсальный дуговой импульсный генератор UB11 («Карл Цейсс, Иена») предназначен для по-

лучения различных типов электрических разрядов (рис. 28) Программа управления предусматривает следующие варианты: непрерывная дуга переменного тока; обрывная дуга переменного тока; непрерывная дуга постоянного тока; обрывная дуга переменного тока; низковольтная искра переменной полярности; низковольтная искра постоянной полярности; высоковольтная искра.

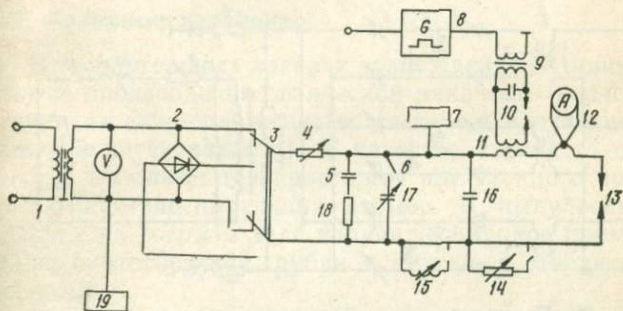


Рис. 28. Принципиальная электрическая схема генератора ИВ11:

1, 9, 11 — трансформатор; 2 — выпрямитель; 3 — переключатель; 4, 14, 18 — резистор; 5, 16 — конденсатор; 6 — выключатель; 7 — осциллоскоп; 8 — импульсный генератор; 10 — разрядник; 12 — амперметр термопары; 13 — аналитический промежуток; 15 — катушка индуктивности; 17 — зарядный конденсатор; 19 — реле времени.

Высоковольтный импульсный искровой генератор НФ11 («Карл Цейсс, Иена»), схема которого дана на рис. 29, позволяет варьировать характер искровых разрядов. При этом обеспечивается повышение частоты повторения разрядных импульсов от 100 до 200 и 300 Гц.

Конструкции генераторов «Унисурс», «Полисурс», «Мультисурс», «Спектросурс РЕ-1», КН-3, FS 139, FS 163, FS 164 описаны в литературе [18].

Принципиальная схема высокочастотной конденсированной искры как источника света для спектрального анализа [34; 35; 63; 66] показана на рис. 30. При определенном напряжении происходит пробой вспомогательного промежутка  $d$  и конденсатор  $C_2$  заряжается через резистор  $R_3$ . При достижении пробойного напряжения аналитического промежутка  $F$  в цепи колебательного контура  $FC_2C_3$  возникают высокочастотные колебания за счет ма-

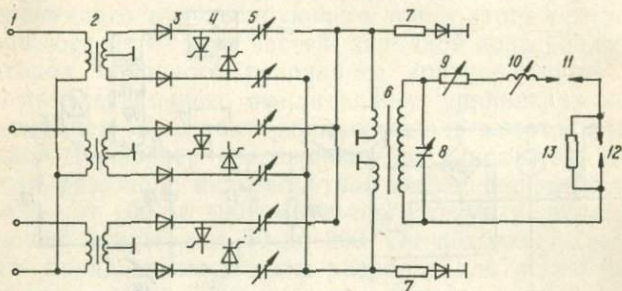


Рис. 29. Принципиальная электрическая схема генератора HF II:

1 — трехфазная сеть; 2, 6 — трансформатор; 3 — кремниевые диоды; 4 — тиристоры; 5, 8 — конденсатор; 7, 9, 13 — резистор; 10 — катушка самоиндукции; 11 — управляемый промежуток; 12 — аналитический промежуток.

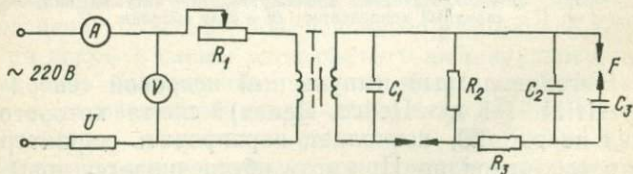


Рис. 30. Принципиальная схема высокочастотной искры:

$V^0$  — система параллельно включенных барреторов (0,3565—135) для стабилизации тока;  $R_1$  — балластный резистор;  $R_2$  — шунтирующий резистор;  $T$  — высоковольтный трансформатор (0,25 кВт);  $C_1$  — конденсатор (0,005 мкФ; 15 кВ);  $d$  — разрядник;  $R_3$  — резистор (4 кОм, 200 Вт);  $C_3$  — конденсатор (200 пФ, 15 кВ);  $F$  — аналитический промежуток.

лых значений  $C_2L$  ( $L$  — индуктивность проводов). Малые затухания цуга происходят потому, что во время пробоя аналитического промежутка  $F$  колебания в цепи  $FC_2C_3$  поддерживаются разряжающимся через  $FR_3$  конденсатором  $C_1$ . Резистор  $R_3$  увеличивает время разряда конденсатора  $C_3$ , что приводит к увеличению длительности цуга и уменьшению его затухания.

## § 2. Лазерное излучение

В твердотельных лазерах возбуждение активных атомов производится оптической накачкой (воздействием на активное вещество световым излучением высокой интенсивности). В качестве активного вещества используются кристаллы или стекло с примесью люминесцирующих атомов. В импульсных лазерах на твердом теле получили широкое применение синтетический рубин и стекла с добавкой неодима.

Твердотельный лазерный микроанализатор типа ЛМА-10 может работать не только в режиме свободной генерации, но и в режиме модулированной добротности. При работе в этом режиме в начале оптической накачки внешние зеркала резонатора и активный элемент, как отмечалось выше, разделены закрытым оптическим затвором, генерации не происходит. Только тогда, когда инверсная заселенность достигнет наивысшего уровня, затвор мгновенно открывается и благодаря высокой интенсивности возникает мощный («гигантский») импульс.

Спектральному анализу с лазерной атомизацией посвящено большое число работ [5; 17; 70; 115]. Твердотельные лазеры с использованием излучения лазерной плазмы редко применяются для непосредственного атомного эмиссионного анализа металлов

и сплавов. Спектр высокотемпературной лазерной плазмы характеризуется наличием атомных и ионных спектральных линий со значительным уширением и реабсорбцией, наличием интенсивного сплошного и молекулярного фона. Одним из основных недостатков чисто лазерного возбуждения является малая концентрационная чувствительность определения элементов.

Лазерный анализ различных материалов чаще проводится с довозбуждением спектра атомов материала лазерного выброса импульсным высоковольтным разрядом, дугой переменного тока, низковольтной или высоковольтной искрой, а также высокочастотным разрядом при пониженном давлении.

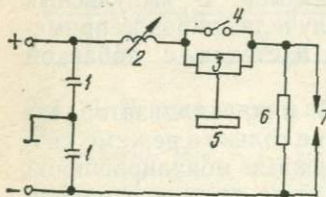


Рис. 31. Принципиальная разрядная схема электрического довозбуждения лазерного микроспектрального анализатора ЛМА-10:

1 — конденсаторная батарея; 2 — регулируемый соленоид; 3 — высоковольтная релейная лампа; 4 — контакт; 5 — схема зажигания; 6 — резистор; 7 — разрядный промежуток.

Для осуществления лазерного микроспектрального анализа с электрическим довозбуждением различных видов используется специальная разрядная схема (рис. 31). В режиме замедленного возбуждения контакт 4 разомкнут, так что разрядный промежуток 7 при запертой высоковольтной релейной лампе 3 от конденсаторной батареи 1 отключен. В момент поступления замедленного импульса от схемы зажигания 5 на питаемую через высокоомное сопротивление 6 лампу 3 она мгновенно отпирается и конденсаторная батарея разряжается через про-

межуток 7. Характер искрового разряда зависит от коэффициента самоиндукции включенного в разрядный контур регулируемого соленоида 2. В режиме синхронного возбуждения контакт 4 замкнут, релейная лампа 3 шунтирована, а разрядный промежуток 7 постоянно подключен к конденсаторной батарее 1. Для того чтобы батарея разрядилась только в момент образования микроплазмы между электродами, зарядное напряжение на батарее конденсаторов должно быть меньше пробивного (установленной длины разрядного промежутка).

Исследованиями [28] с неодимовым лазером ( $10^7$ — $10^8$  Вт/см<sup>2</sup>) установлен прерывистый характер истечения образующейся плазмы. Частота следования струй плазмы соответствует частоте пульсации излучения лазера и связана с неоднородностью интенсивности излучения. На фоторазвертках плазменных струй обнаружены светящиеся и не светящиеся треки (с разными углами наклона), изображающие пути движения продуктов лазерной эрозии, состоящих из паров металла, отдельных частиц и жидких капель. Исследования [68; 70; 115] в моноимпульсном режиме показали, что средняя эффективная температура лазерной плазмы — около 11 000 К, электронная концентрация —  $6 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>.

### **§ 3. Высокочастотная индукционно-связанная плазма**

Высокочастотный индукционный разряд применяется в качестве нагревателя газа источников тепловой и световой энергии [118; 120]. Плазма высокочастотного индукционного (ВЧИ) разряда находится при атмосферном и более высоких давлениях в состоянии термического равновесия или близка к

этому состоянию. В классическом варианте ВЧИ-плазмотрон представляет собой диэлектрическую или металлическую трубу (с продольными секциями), расположенную коаксиально спиральному индуктору (рис. 32). Различные способы ввода газа могут быть сведены к двум основным вариантам. В первом варианте поток газа является аксиальным, а во втором — тангенциальным. В первом случае скорость и массовый расход максимальны на оси трубки, во втором — образуется область пониженного давления вблизи оси, а максимальный расход смещается к стенкам трубки.

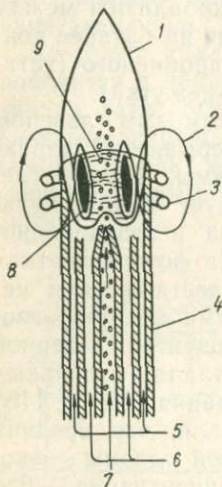


Рис. 32. Схема устройства для получения высокочастотной индуктивно-связанной плазмы:

1 — плазменный факел; 2 — магнитное поле; 3 — индукционная катушка; 4 — горелка; 5 — отходящий газ; 6 — плазмообразующий газ; 7 — несущий газовый поток с аэрозолем; 8 — торондальный плазменный сгусток; 9 — круговые траектории электронов.

Из приведенных в работе [26] данных видно, как меняется радиальное распределение температуры и мощность излучения ВЧИ-разряда в зависимости от природы плазмообразующего газа. Рост интенсивности излучения с повышением давления сдерживается за счет реабсорбции и объемных теплотерь. Радиус плазмоида растет с увеличением мощности до определенного предела, после чего эта зависимость ослабевает. Радиус плазмоида в аргоне больше, чем в молекулярных газах, а с

уменьшением частоты разряда он увеличивается. Меняя радиус разрядной камеры и частоту  $f$  индукцирующего поля, можно существенно изменить характер ВЧИ-разряда.

Высокочастотный индукционный плазменный разряд (для аналитических целей) при атмосферном давлении возникает в плазменной кварцевой горелке, помещенной внутри медной водоохлаждаемой спирали-индуктора, как следствие ионизации атомов проточного газа высокочастотным электромагнитным полем. Плазменная горелка состоит из трех концентрических трубок. Аргон подается из блока управления тремя отдельными потоками: охлаждающий поток по наружной трубке горелки; поток плазмообразующего газа по второй трубке и несущий газовый поток с аэрозолем пробы через распылитель в центральную трубку горелки.

В связи с тем что устойчивость газового потока является определяющим фактором для стабилизации плазмы и аналитической воспроизводимости, поток аргона регулируется автоматически со скоростью 20 л/мин с генератором высокой частоты (2,5 кВт), либо 40 л/мин с генератором 5,0 кВт. Индуктор входит в цепь колебательного контура, который настраивается в резонанс с колебательным контуром высокочастотного генератора. В практике спектрального анализа используются высокочастотные генераторы с рабочей частотой от 1 до 60 мГц (обычно 27 или 40 мГц), колебательная мощность — от 1 до 5 кВт.

Для инициирования плазмы необходимо создать поток электронов в газообразной среде с помощью, например, искрового трансформатора Тесла. Эти электроны совершают движения по замкнутым круговым траекториям [40] внутри горелок под действием магнитного поля, образованного током высо-

кой частоты с помощью индуктора. Напряженность и направление магнитного поля изменяются со временем и электроны во время каждого цикла движутся с ускорением. Неупругие столкновения между этими электронами и атомами аргона приводят к ионизации газа. При определенном потоке газа и регулировке мощности образуется плазма, которая поддерживается при температуре 9000—10 000 К. С целью более эффективного возбуждения атомов пробы в плазме газовый поток с аэрозолем направляется снизу прямо в центр плазмы, образуя отверстие в ее центре и плазму кольцеобразной формы. При оптимальных скоростях потока газа плазменный факел вытягивается на 25—30 мм над индуктором внутри трубки.

В работе [26] были установлены характеристики ВЧ индукционного разряда в аргоне, азоте, кислороде и воздухе. Мощность генератора 40 кВт, частота — 13,6 мГц, расход газа через кварцевую горелку диаметром 70 мм — 0—180 л/мин. В указанных условиях разными методами были экспериментально установлены средние значения температуры плазмы  $T$  и концентрации электронов  $N_e$ . В аргоне  $T=8540$  К;  $N_e=3,5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>; в кислороде  $T=8950$  К,  $N_e=5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>; в воздухе  $T=7400$  К,  $N_e=1,2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>; в азоте  $T=6800$  К,  $N_e=2 \cdot 10^{14}$ .

Разработана горелка с малым расходом газа (4 л/мин) с водяным охлаждением, без охлаждающего потока аргона [14], обеспечивающая высокую воспроизводимость результатов анализа. В работе [37] показана возможность применения плазмотрона для анализа монолитных проб сталей.

## § 4. Тлеющий разряд

Тлеющий разряд является устойчивым самостоятельным газовым разрядом, образующимся между катодом и анодом в разрядной трубке в среде газа при давлении 133—1330 Па [10; 27; 122; 123; 131]. Чтобы разрядный ток поддерживался постоянным, должно быть достаточное количество электронов. Этот вид разряда занимает промежуточное положение по вольт-амперной характеристике между областью тихого (таусендовского) разряда и областью дугового разряда (рис. 33). Тлеющий разряд имеет несколько зон свечения, главными из ко-



Рис. 33. Вольт-амперные характеристики различных видов разряда.

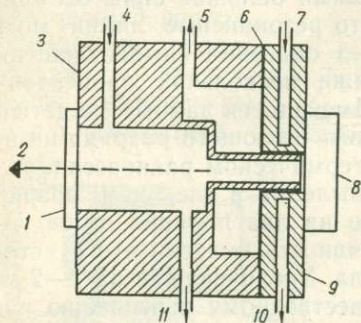
торых являются отрицательное свечение и положительный столб. В коротких трубках положительный столб может отсутствовать. В области нормального тлеющего разряда напряжение в трубке сохраняется постоянным при большом изменении тока. В этой области обеспечивается постоянная плотность тока и неизменная яркость отрицательного свечения, часть поверхности катода еще не покрыта свечением. При усилении тока это свечение постепенно распространяется на всю поверхность катода. Когда свечение покрывает весь катод, дальнейшее увеличение тока приведет к повышению его плотности и увеличению напряжения. Это — область аномального тлеющего разряда. При дальнейшем увеличении тока возникает термоэмиссия катода и разряд скачком переходит в дуговую область раз-

ряда. В области аномального тлеющего разряда ионы газа, заполняющего трубку, бомбардируют поверхность катода и вырывают из материала катода атомы и группы атомов — происходит катодное распыление.

Распыление зависит от природы катода. Оно тем больше, чем интенсивнее бомбардировка катода ионами газа. При малой энергии ионов газа материал катода распыляется в виде незаряженных атомов. Распыленные атомы при столкновении с электронами возбуждаются, создавая спектр материала катода.

Это явление распыления вещества катода в аномальном тлеющем разряде и возбуждение его атомов лежит в основе нового источника света для спектрального анализа, называемого лампой Грима. Можно представить такую последовательность физических процессов, происходящих в тлеющем разряде лампы. Высокое напряжение между анодом и катодом при пониженном давлении газа (аргона) приводит к тому, что электроны притягиваются к аноду, положительные ионы движутся к катоду. Средний свободный пробег ионов является относительно длинным, так что частицы приобретают определенную скорость между столкновениями и начинается лавинная ионизация атомов аргона. Ионы аргона ударяют о поверхность катода и частицы пробы катода вырываются во всех направлениях. Возбуждение нейтральных атомов катода происходит при неупругих столкновениях с ускоренными электронами в области отрицательного свечения. При этом атомы либо возбуждаются, испускают кванты световой энергии и в нейтральном состоянии осаждаются на аноде, либо ионизируются, возбуждаются и затем, испуская кванты энергии становятся положительными ионами и, возвращаясь к

катоду, могут участвовать в распылении. Анодом служит полый цилиндр, установленный на малом расстоянии (0,2 мм) от катода (рис 34). Лампа работает при напряжении 600—1200 В, токе 10—200 мА, при давлении газа (аргона), заполняющего лампу, 665—1330 Па. Для достижения постоянной интенсивности спектральных линий необходим предварительный обжиг поверхности для уда-



ленной интенсивности спектральных линий необходим предварительный обжиг поверхности для уда-

Рис. 34. Схема лампы Гримма:

1 — кварцевое стекло; 2 — направление излучения; 3 — анод; 4 — подача аргона; 5 — к насосу; 6 — тефлоновая прокладка; 7, 10 — вода; 8 — анализируемая проба; 9 — катод; 11 — выход аргона

ления окисленного слоя. Предложена электрическая схема с дополнительным разрядом, сокращающим длительность предварительного обжига [117]. Существование простого эмпирического соотношения между скоростью распыления и параметрами тлеющего разряда позволяет оценивать интенсивность спектральных линий как функцию параметров при постоянной скорости распыления.

После действия разряда в течение нескольких минут на поверхности металлического катода можно наблюдать пятно, диаметр которого соответствует диаметру анода. Поверхность, образованная разрядом, имеет кристаллическую структуру без оплавления.

Температура возбуждения в тлеющем разряде, найденная по линиям аргона из уравнения Больцмана, составляет 7000 К. Плотность электронов в

тлеющем заряде, измеренная по уширению линии гелия от эффекта Штарка при добавлении его в аргон, составляет  $2 \cdot 10^{14}$  и  $3 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup> при 800 В и токах 40 и 60 мА.

Самопоглощение спектральных линий наступает при концентрациях 3 % для элементов с резонансными линиями, имеющими большие силы осцилляторов. Установлено, что резонансные линии могут быть использованы без опасения самопоглощения при концентрациях ниже нескольких процентов и токах менее 200 мА. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что плазма тлеющего разряда не находится в локальном термическом равновесии.

Хотя скорость распыления в тлеющем разряде значительна, примерно на два порядка выше, чем в искре [122], интенсивность эмиссии этого источника сравнительно мала. Увеличение ее на 1—2 порядка приводит к существенному повышению чувствительности анализа.

Дополнительное возбуждение возможно с помощью высокочастотного и радиочастотного разряда, что приводит к усилению интенсивности спектральных линий от нескольких до десятков раз в зависимости от параметров усиливающих контуров. При этом самопоглощение уменьшается, увеличивается концентрационная чувствительность линий и наклон градуировочных кривых.

Пашеном был обнаружен особый вид тлеющего разряда, характерный для полого катода [27; 39]. Зондовые исследования показали, что в плазме разряда полого катода имеются две различные по энергиям группы электронов: «быстрые», проникающие из зоны катодного падения, и «медленные», образующиеся непосредственно в зоне свечения при столкновении с нейтральными атомами. В результате этого наблюдается интенсивное возбуждение ион-

ных линий и линий с высокими энергиями возбуждения, хотя электронная концентрация составляет  $10^{10}$ — $10^{12}$  см<sup>-3</sup>. Благодаря высоким скоростям ионов происходит энергичное катодное распыление металла и значительное увеличение интенсивности спектральных линий. На рис. 35 показана одна из конструкций водоохлаждаемого полого катода и зависимость температуры газа в нем от тока.

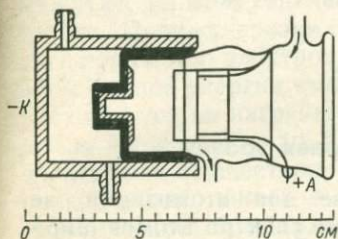


Рис. 35. Схема охлаждаемого полого катода.

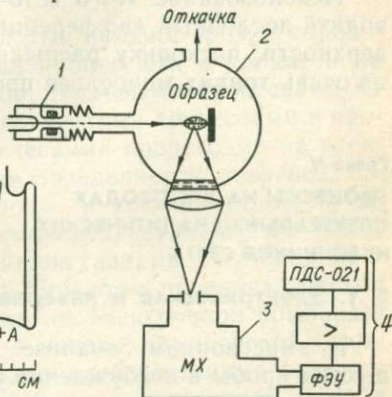


Рис. 36. Схема установки для метода ИФЭ:

1 — дуоплазматрон; 2 — камера образца; 3 — монохроматор; 4 — фотоумножитель.

Бомбардировка поверхности твердых тел ионными пучками достаточной мощностью приводит к распылению мишени и сопровождается оптическим излучением. Такое излучение получило название ионно-фотонной эмиссии (ИФЭ) [8; 75; 129]. Эффективность ее возбуждения составляет  $\sim 10^{-4}$  фотонов на падающий ион для металлов. На рис. 36 представлена схема установки. Интенсивность эмиссионной линии (квант/с) анализируемого элемента связана с его концентрацией  $C$ :

$$I_{i,n} = \varepsilon_i S j C_n \Omega / 2\pi e,$$

где  $\varepsilon_i$  — квантовый выход ИФЭ для данной линии;  $S$  — скорость распыления мишени;  $j$  — плотность тока ионного пучка;  $\Omega$  — телесный угол сбора фотонной эмиссии;  $e$  — заряд электрона.

Использование этого источника позволяет проводить послойный дифференцированный анализ поверхности, поскольку распыляемые атомы выходят из очень тонких монослоев пробы.

## Глава V

### ПРОЦЕССЫ НА ЭЛЕКТРОДАХ СПЕКТРАЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА

#### § 1. Электрическая и лазерная эрозия

В эмиссионном анализе для атомизации вещества пробы и возбуждения спектра атомов широко используются электрические и лазерные источники света. Степень атомизации вещества определяется прочностью межатомной связи, и в зависимости от этой связи изменяется степень эрозии структурных элементов в металлах и сплавах.

Исследованиями [28; 95] была установлена аналогия физических процессов, протекающих в импульсном разряде и при воздействии лазерного излучения на металлы. При действии ударно-сжатой плазмы импульсного разряда и концентрированного лазерного излучения возникают мощные (сравнимые по величине) источники тепла ( $10^4$ — $10^8$  Вт/см<sup>2</sup>), которые определяют эрозию металла. Процессы эрозии в этих случаях имеют тепловую природу и описываются уравнением теплопроводности. Каждый отдельный выброс плазменного сгустка должен

рассматриваться как результат элементарного акта эрозии (лазерной или электрической). Наличие сгустков в плазменных струях и истечение их со сверхзвуковой скоростью как при импульсном, так и при лазерном воздействии позволяют сделать вывод о газогидродинамической природе их истечения.

Согласно Б. Н. Золотых процесс эрозии определяется: электрическими процессами в канале и на поверхности электродов; тепловыми процессами на электродах; гидродинамическими процессами в промежулке; термомеханическими процессами на электродах. Процесс эрозии определяется энергией, поступающей на электроды, и составляет от 60 до 90 % полной энергии импульса, остальные 10—40 % расходуются на нагревание газа, на излучение, процессы ионизации и др. При этом передача энергии электродам осуществляется электронной бомбардировкой анода, ионной — катода; гермической (газокинетической) бомбардировкой частицами газа, составляющего канал разряда; излучением столба разряда; торможением факелов паров, возникающих на противоположных электродах. Указанные процессы приводят к образованию плоского источника тепла на электродах, размеры которого определяются сечением канала разряда. Энергия, передаваемая аноду электронами, катоду ионами, того же порядка, что и энергия, выделяющаяся за время импульса. Величина газокинетической и лучистой частей энергии на 1—2 порядка меньше величины полной энергии в импульсе. На рис. 37 представлена зависимость электрической эрозии ряда металлов от температуры их плавления.

Однако чисто термическая трактовка процесса электрической эрозии не является полной. Так, Г. В. Самсоновым и А. Д. Верхотуровым [82] был

установлен механизм хрупкого разрушения при искровой эрозии материалов высокой твердости и хрупкости. В продуктах эрозии обнаружены частицы, которые не могли образоваться из жидкой или газообразной фазы. По данным работы [15] закаленные образцы быстрорежущих сталей подвергаются искровой эрозии в большей степени, чем отож-

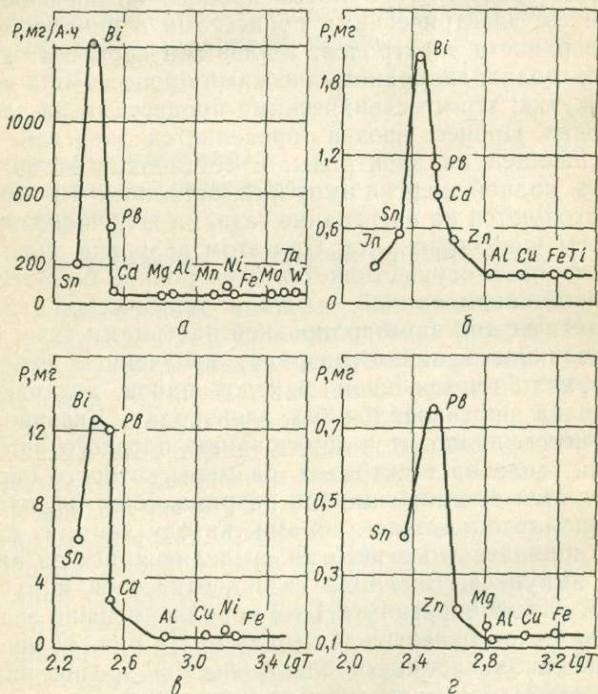


Рис. 37. Эрозия различных металлов в зависимости от их температуры плавления под воздействием электрических разрядов (а), ионной бомбардировки (б) и лазерного излучения (в, г).

женные. Здесь чисто термический механизм эрозии в значительной степени уступает место механическому разрушению под действием термических напряжений [32]. В этом случае основным фактором, вызывающим относительно высокие термические напряжения, является объемный источник тепла. Таким образом, электрическая эрозия на коротких импульсах, очевидно, обусловлена совокупным действием плоского и объемного источников тепла.

Известно, что с уменьшением коэффициента теплопроводности и увеличением запаса энергии в импульсе максимум эрозии анода и катода смещается в сторону более длинных импульсов. В зависимости от длительности импульса доля испарения изменяется. Так, например, если использовать импульс длительностью 10 мкс при том же запасе энергии, общая величина эрозии уменьшается, но объем зоны, охваченный температурами выше температуры кипения, возрастает до 60—70 % всего объема лунки. В то же время при длительном импульсе (1000 мкс) с тем же запасом энергии доля испарения падает до 5 %.

Если же энергия, передаваемая катоду ионами, аноду — электронами, того же порядка, что и энергия, выделяющаяся за время импульса, то в селективной эрозии электродов существенную роль [71; 133] должно играть катодное распыление. Процесс катодного распыления состоит в том, что падающий ион, двигаясь в глубь распыляемого вещества, сталкивается с его атомами (упругие столкновения). Каждый выбитый из узлов кристаллической решетки атом, двигаясь внутри кристаллической решетки, выбивает вторичные смещенные атомы до тех пор, пока энергия движущегося атома остается больше энергии связи  $E_a$ . При этом часть смещенных атомов может достичь поверхности катода и

выйти за его пределы. Существует пороговая энергия ионов  $E_t$ , обладая которой, ион может выбить атом из твердого тела. Если предположить, что энергия связи атома с поверхностью равна энергии сублимации атома  $H$ , то

$$E_t \alpha_{\text{макс}} \geq H,$$

где  $\alpha_{\text{макс}} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2}$  — коэффициент, определяющий максимальную долю энергии, которую ион может передать атому. Число атомов, выбитых из мишени одним ионом, называется коэффициентом распыления  $N$ . Величина  $N$  зависит как от бомбардирующих ионов (их энергии  $E$ , массы  $M_1$ , угла падения на мишень  $\alpha$ ), так и от свойств распыляемого вещества (энергии связи  $E_\alpha$  и массы атомов мишени  $M_2$ , температуры объекта  $T$ , типа кристаллической решетки).

При ионной бомбардировке происходит распыление вещества преимущественно из участков с нарушенными (или ослабленными) атомными связями. Выявляются границы зерен и различные дефекты, образуются «фигуры травления».

Аналогичные катодному распылению явления установлены многими исследованиями в источниках света для спектрального анализа. Установлено травление медных сплавов и интеркристаллитное разрушение сталей, чугунов и жаропрочных сплавов с преимущественной эрозией карбидных и интерметаллидных фаз на границах зерен и в междендритных пространствах [29; 30].

В атмосфере аргона электрические разряды также преимущественно разрушают границы зерен, карбидные, сульфидные и оксидные включения [31; 130; 134]. В зависимости от расположения сульфидов железа резко меняется определяемое содержа-

ние серы при обыскривании вдоль или поперек прокатанных образцов [18, 134]. Было установлено, [30], что в атмосфере аргона такое же электрическое травление сплавов, как и в атмосфере воздуха (рис. 38).

В работах Н. С. Свентицкого и Л. И. Киселевского была исследована эрозия электродов в поля-

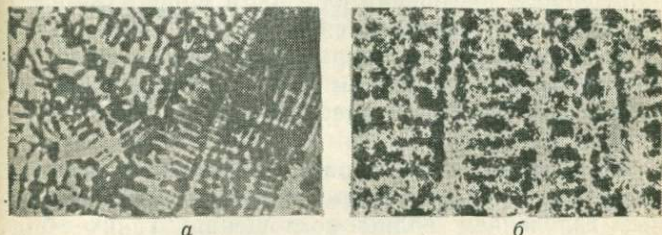


Рис. 38. Микроструктура дендритного электрического травления:

*а* — медносеребряного сплава (2,14 % по массе Ag, 0,30 % по массе Be), в атмосфере воздуха в дуге переменного тока (ДГ-2,  $t_{\text{обж}}=10$  с); *б* — медноцинкового сплава (28,66 % по массе Zn; 3,34 % по массе Sn), в атмосфере аргона, в конденсированном искровом разряде (ИГ-3,  $C=-0,01$  мкФ,  $L=0,01$  мГн,  $t$  обыскривания = 60 с)  $\times 60$ .

ризованной дуге. Оказалось, что скорость поступления вещества с катода в 5—10 раз превосходит скорость испарения анода. Величина эрозии катода в 20 раз больше, чем анода. Значительная часть вещества катода переходит в межэлектродный промежуток в результате процессов взрывообразного характера. Анод подвергается электронной бомбардировке, вследствие этого разогревается и происходит спокойное фракционное испарение.

Лазерное излучение, падающее на поверхность образца, поглощается в соответствии с законом Бугера — Ламберта [80]:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x},$$

где  $I(x)$  — интенсивность лазерного излучения, проникающего на глубину  $x$ ;  $I_0$  — интенсивность падающего лазерного излучения. Для металлов коэффициент поглощения  $\alpha$  равен  $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ , при этом поглощенная энергия выделяется в слое толщиной  $\sim 10^{-5} \text{ см}$ . Выделившееся тепло распространяется в глубь материала за счет теплопроводности. При дальнейшем повышении плотности мощности лазерного излучения начинается испарение поверхности. Если интенсивность лазерного излучения достаточно велика, то в удаленном с поверхности материале образуется высокотемпературная непрозрачная плазма.

Возникшая плазма распространяется навстречу лазерному лучу в форме индуцированной лазерным излучением волны поглощения. Таким образом, существует максимальный предел плотности лазерного излучения, когда преобладает процесс плавления или процесс испарения материалов. Критическая плотность потока лазерного излучения [80] тем выше, чем больше теплота испарения и коэффициент теплопроводности материала и меньше длительность импульса излучения. Рис. 37 иллюстрирует связь лазерной эрозии некоторых металлов с температурой их плавления.

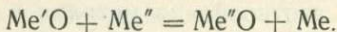
Характер разрушения пробы определяется в большой степени и ее физико-химическими свойствами: оптическими (соотношением коэффициентов пропускания, поглощения и отражения света), теплофизическими (теплопроводностью, теплоемкостью и др.), кристаллическими (формой, размером и ориентацией кристаллов и др.) и иными характеристиками [17, 68]. Парообразная фаза выбрасывается в основном перпендикулярно поверхности образца, а конденсированная — главным образом по направлениям, являющимся продолжением сте-

нок лунки, образованной к данному моменту времени [115].

Подводя итоги сказанному, следует отметить исключительную сложность процессов, протекающих на электродах и в плазме электрического разряда, а также лазерного излучения.

## § 2. Окисление и диффузия

Закономерности образования и разложения оксидов металлов и сплавов зависят от констант равновесия, которые характеризуют прочность окислов, а также возможности обменных реакций в соответствующих условиях [17]. Металл более прочного оксида  $Me''$  может отбирать кислород от менее прочного оксида  $Me'$  по реакции



Если при окислении металла рассматривать связь изменения толщины нарастающего оксида со временем, то она может выражаться в конкретных случаях одной из зависимостей: линейной, параболической, кубической и логарифмической. При этом часто единая кривая окисление — время может сочетать в себе две или несколько зависимостей: например, металл или сплав может начать окисляться по параболической зависимости с дальнейшим переходом к линейной.

В зависимости от температурных условий окисление металлов и сплавов может происходить с образованием тонких оксидных пленок, с одной стороны, и с нарастанием толстой окалины, с другой. Согласно механизму, предложенному Кабрера и Моттом, в тонкой оксидной пленке существует сильное электрическое поле, напряженность которого достигает иногда  $10^7$  В/см. Теория Вагнера отно-

сится к толстым слоям окалины, электронейтральным, полученным в условиях термодинамического равновесия.

С повышением температуры увеличивается также и растворимость азота в металлах, однако при нормальных условиях и температуре 1500 °С его концентрация, например, в стали невелика. Интенсивное азотирование стали происходит тогда, когда непосредственно около поверхности сплавов азот появляется в атомарном состоянии [18]. При взаимодействии азота с поверхностью стального образца наблюдаются резкие скачки концентрации азота в довольно тонких поверхностных слоях.

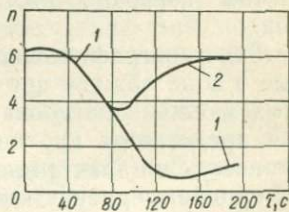
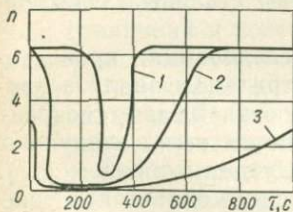
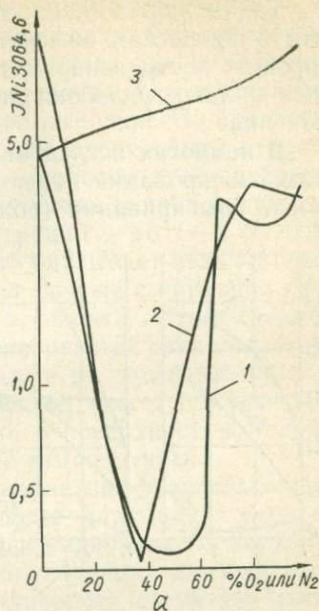
Наличие химически активной газовой среды и высокой температуры поверхностных слоев электродов может являться причиной интенсивного окисления и азотирования металла в зоне воздействия электрических разрядов. Соответствующие расчеты [16] показали, что при обыскривании сталей отношение металла, поступившего через оксиды, к общей массе поступившего в межэлектродный промежуток материала может достигать 15—20 %.

Опыты, проведенные с обыскриванием сплавов в разной атмосфере, позволили установить, что интенсивность спектральных линий зависит от ее состава и давления не только при длительном обыскривании (рис. 39), но и под воздействием единичного импульсного разряда и даже в течение одного импульса [15; 16]. Существенно меняется при этом также и электрическая эрозия сплавов (рис. 40).

Исследования показали, что вариация газовой среды приводит к резкому изменению температуры излучающего облака [17].

Особого внимания заслуживают факты влияния даже очень незначительных, следовых концентраций кислорода в аргоне ( $\sim 10^{-3}$  %) на интенсив-

ность спектров железа (см. рис. 39) при использовании низковольтного искрового разряда в вакуумных квантометрах [18; 125]. Так, Холлер подчеркивал, что требования к содержанию кислорода в аргоне зависят от состава анализируемых сплавов. Если для обычных сталей это содержание должно находиться в пределах 0,001—0,002 %, то при увеличении в сталях содержания кремния, а также в случае анализа чугунов аргон должен быть более чистым ( $\leq 0,0005$  %).



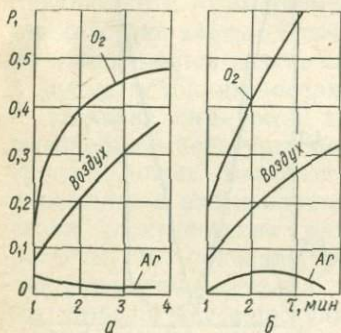
б

Рис. 39. Изменение интенсивности линий:

*а* — никеля при обыскривании никелевого сплава с угольным подставным электродом в разной атмосфере по Шрайберу и Майковскому (1 — в смеси азота с кислородом; 2 — в смеси аргона с кислородом; 3 — в смеси азота с аргонем); *б* — железа при обыскривании стальной пробы от чистоты аргона по Экхарду и Керну (1 — чистый аргон; 2 — аргон со следами кислорода; 3 — очень загрязненный аргон).

Таким образом, из вышеизложенного следует, что в процессах обыскривания (обжига), определяющих поступление материала пробы в излучающее облако, роль окислительных процессов существенна.

В немногих исследованиях, посвященных изучению азотирования поверхностных слоев электродов после обыскривания (обжига), указывается на не-



которые особенности этого процесса. Так, Л. Н. Филимонов установил, что при длительном обыскривании образцов в воздухе происходит насыщение

Рис. 40. Электрическая эрозия стальных электродов при воздействии конденсированной искры с вольфрамовым (а) и угольным (б) подставными электродами.

азотом поверхностных слоев стальных электродов.

Рентгенографические исследования, проведенные в зоне обжига при спектральном анализе простых и сложнелегированных сталей, дают основания представить картину участия азота воздуха в процессах на электродах следующим образом [17]. Приняв температуру излучающего облака при токе дуги 4—5А примерно 5000—6000 °С, можно установить, что диссоциация азота воздуха в этом случае может достигать 20—25 %. Однако количество атомарного азота должно резко снижаться у поверхности металлической пробы, которая вследствие своей большей теплопроводности может значитель-

но охлаждать прилегающие к ней зоны излучающего облака. Тем не менее, учитывая, что отдельные участки пятна обжига доводятся до плавления, температурные условия достаточны для протекания диффузии азота в поверхностные слои. По происшествии сравнительно короткого времени при относительно большой тепловой мощности дуги содержание азота в поверхностных слоях может достигать довольно высоких концентраций — до 1—2 %. Она остается постоянной, на что указывает незначительное отличие рентгенограмм, снятых с образцов после 15, 30 и 60-секундного обжига. Существенное размытие линий на рентгенограммах свидетельствует о закалочных явлениях, а их прерывистость — о наличии крупного зерна, что может объясняться интенсивным ростом зерна в поверхностных слоях при их нагреве до высокой температуры.

Известно, что на протекание диффузионных процессов определенное влияние оказывают следующие факторы: природа диффундирующего металла; тип твердого раствора: концентрация диффундирующего элемента; кристаллическая структура твердого раствора; анизотропия коэффициента диффузии; граничная и поверхностная диффузия; величина зерна; искаженность кристаллической решетки; «третьи компоненты».

Анализ роли указанных факторов свидетельствует о возможности существенного влияния некоторых из них на протекание диффузионных процессов в обычных условиях спектрального анализа. Подробное их рассмотрение усложняется тем, что в условиях резко нестационарных процессов при обжиге металлических электродов по мере течения времени роль отдельных факторов может меняться кардинальным образом, равно, как и температурные условия.

Диффузионные процессы, протекающие в поверхностных слоях пробы, можно разделить на три основные группы: а) процессы реактивной диффузии на самой поверхности пятна обыскривания (обжига), к которым можно отнести окислительные процессы; б) процессы преобразования структуры поверхностных слоев пробы под влиянием термического воздействия источника и активизированных атомов элементов, находящихся в межэлектродном промежутке (образование твердых растворов, азотирование, насыщение поверхностных слоев пробы углеродом в случае обыскривания с угольным подставным электродом и т. д.); в) процессы продвижения атомов из одного поверхностного слоя пробы в другой, вызванные перераспределением концентраций элементов во время обыскривания (обжига).

При оценке возможности развития диффузионных процессов в случае протекания одного элементарного разряда Л. С. Палатник [69] делает вывод о том, что при искровых разрядах диффузионные процессы в твердой фазе пробы исключаются, а в жидкой фазе они возможны лишь при очень высоких температурах, приближающихся к температуре кипения.

Нам представляется, что подобные расчеты, возможно, справедливы, при оценке особенностей единичного разряда. Если же иметь в виду обычные условия проведения спектрального анализа, то при этом в основу надо положить температурные условия, создаваемые в зоне обыскривания (обжига) многочисленными разрядами, непрерывно следующими друг за другом в сравнительно небольшом объеме металла в центральной части электрода. Поэтому необходимо рассмотреть процесс в условиях, более приближенных к реальным. Соответствующо-

щие расчеты [17] показали, что при применении искрового возбуждения влияние диффузии на обескрявание возможно только для элементов, обладающих весьма высокими коэффициентами диффузии в стали, таких, как бор, углерод и азот.

При применении дугового возбуждения для расчета трудно принять хотя бы ориентировочно граничные условия. Можно только полагать, что по сравнению с искровым возбуждением вероятность влияния диффузии элементов на развитие процесса обжига должна возрасти. В работе [17] сопоставлены экспериментальные данные по спектральному анализу ряда сплавов с особенностями зависимости коэффициентов диффузии некоторых элементов от их концентрации, а также от «третьих» элементов и структуры. Полученные результаты позволили заключить, что имеющиеся в литературе данные, в том числе и те, авторы которых сделали вывод о влиянии диффузии на поступление материала пробы в межэлектродный промежуток и на результаты анализа сплавов, не могут быть однозначно истолкованы.

Таким образом, при искровом возбуждении обычных параметров влияние диффузии на поступление материала пробы в излучающее облако не может проявляться существенным образом для большинства легирующих элементов-металлов. Поэтому затормаживание или усиление диффузии определяемых элементов-металлов за счет введения влияющих элементов не может играть значительной роли, так как процесс их диффузии идет в довольно тонких поверхностных слоях, меньших по сравнению с толщиной слоя, забираемого искровыми разрядами.

Что же касается применения конденсированного искрового разряда с большой самоиндукцией, низ-

ковольтной искры или дугового возбуждения, при использовании которых поверхностные слои пробы нагреваются более интенсивно, то в настоящее время пока нет экспериментальных данных, которые свидетельствовали бы о значительном влиянии элементов на диффузию определяемых элементов-металлов и, вследствие этого, на результаты их спектрального определения. Для детального выяснения этого вопроса потребуется постановка довольно тонких экспериментов в связи с необходимостью разделения ряда факторов, определяющих развитие диффузионных процессов в сплавах переменного состава и неодинаковой структуры. Достаточно сказать, что в отдельных случаях введение некоторых элементов повлечет за собой изменение структуры сплава, размеров зерна, и уже эти факторы могут полностью затмить влияние введенного элемента на протекание диффузионных процессов как «третьего» компонента.

Можно попытаться примерно оценить возможность проявления влияния величины зерна на развитие диффузионных процессов. Прежде всего следует указать на то, что в основном влияние этого фактора может проявляться через изменение количества границ (чем мельче зерно, тем больше количество границ). Поскольку по физико-химическим свойствам границы резко отличаются от кристаллитного материала, то величина отношения коэффициентов диффузии по границам и по зерну может достигать значения примерно  $10^5$  [17]. Приняв за основу расчетов для сталей то, что по ГОСТ 5639—65 количество зерен, находящихся в определенном объеме, например в  $1 \text{ мм}^3$ , может меняться более чем в 90 000 раз (при балле 1 находится 5—6 зерен, а при балле 10—520 000) и толщина границ составляет  $5 \cdot 10^{-8}$  см, можно подсчитать, что в ука-

занных двух крайних случаях различие в массе вещества, диффундирующего через границы и через зерно, является существенным. Это указывает на то, что теоретически влияние величины зерна может проявляться из-за различия в скоростях диффузии через границы и зерно.

В связи с изложенным необходимо обратить внимание на мнение некоторых исследователей, которые придают диффузионным процессам неоправданно большую роль [101].

### **§ 3. Преобразование структуры и состава металла в зоне воздействия разряда**

Влияние структуры сплавов на результаты спектрального анализа установлено в ряде исследований [15]. Структура определяется расположением, формой и размерами кристаллов различных фаз. Разные виды отливки, термической и термомеханической обработки приводят к изменению состава фаз, следовательно, структуры сплавов. Поверхность гетерогенного сплава в зоне обыскривания или обжига неоднородна по распределению элементов, его образующих, вследствие сложного состава металлических фаз, наличия нерастворимых в матрице неметаллических фаз — оксидов, нитридов и других, создающих дополнительную гетерогенность сплава.

Ранние исследования В. К. Прокофьева показали, что при действии искрового разряда на силумин в зоне обыскривания образуется бесструктурный слой. В период предварительного обыскривания происходит превращение гетерогенного сплава в гомогенный пересыщенный твердый раствор.

При мощном импульсном разряде происходит превращение гетерогенной структуры стальных об-

разцов в состояние гомогенного твердого раствора, при этом все карбиды переходят в этот раствор. Это обеспечивает равномерное поступление вещества как из самих зерен металла, так и из пограничных зон.

В работе [15] предложена последовательность процессов, происходящих на поверхности анализируемой стали при действии искрового разряда, состоящая из трех стадий. В начале обыскривания, когда тепловые и окислительные процессы не получили полного развития, определяющую роль играет различие физических свойств проб с различной структурой. В этот период влияние структуры на результаты анализа наибольшее. При увеличении продолжительности обыскривания развитие тепловых процессов приводит к растворению карбидов и образованию пересыщенных твердых растворов, что влечет за собой уменьшение структурных различий и влияния структуры. После окончания периода обыскривания, когда образовались твердые растворы, влияние структуры становится минимальным.

Послойный спектральный анализ пятен после предварительного обыскривания показал [60], что относительное содержание элементов изменяется по глубине пятна обыскривания. Подобный анализ пятен предварительного обжига в случае дугового разряда выявил различие в относительном содержании элементов по глубине и изменение концентраций некоторых элементов, избирательного их испарения.

В работе [91] установлена последовательность процессов на поверхности при действии искрового разряда на пробу автоматной стали, содержащей алюминий в твердом растворе и во включениях  $Al_2O_3$ . Первоначально происходит предпочтительное

разрушение включений на металлической поверхности. При этом на эрозию не влияет способ подготовки поверхности и температура плавления и испарения включений. Распределение интенсивности для выделившихся элементов и их соединений отличается от интенсивности их в основном металле. С увеличением времени обыскривания происходит изменение интенсивности спектральных линий элементов как функции диаметра и концентрации включений, затем наступает период усреднения — функция тех же величин и, наконец, следует период установления постоянной интенсивности спектральных линий элементов.

Существенные преобразования структуры сплавов после воздействия электрических разрядов легко обнаруживаются при металлографическом и рентгенографическом исследованиях поперечных разрезов пятен обыскривания (обжига). Поверхностные слои обычно представляют собой объемы слабо травящегося металла, которые получили название «белых» слоев. Детальное изучение таких слоев позволило установить, что в металле под воздействием разрядов заметно меняется число таких несовершенств кристаллического строения металла, как дислокации, дефекты упаковки, вакансии. Плотность дислокаций, например, у краев искровых кратеров на два порядка превышает таковую в глубине пробы. В результате исследований [107] было установлено, что структура поверхностного слоя сплавов после электронисровой обработки состоит из следующих зон: зона насыщения элементами рабочей среды; зона отложения материала электрода; слой из расплавленного металла; зона термического влияния; зона пластической деформации. Подчеркивается, что последовательность образования зон, их структура и свойства в значи-

тельной степени зависят от исходных состава и структуры металла и условий обработки.

Электроннозондовые исследования показали сильное изменение состава металла в зоне обыскривания. Например, при среднем содержании в стали 9 % никеля после обыскривания на воздухе его концентрация в некоторых участках повышалась до 85 %.

При использовании вакуумных квантометров обыскривание в атмосфере аргона также приводит к сильному изменению структуры и состава пробы в зоне воздействия источника. Так, Холлером было введено понятие «эффективной» пробы — тот поверхностный слой образца, из которого вещество забирается отдельными разрядами. Размеры этого слоя определяются параметрами разряда, свойствами сплава, подставного электрода, геометрией участка обыскривания и составом газовой среды.

В результате металлографического излучения поперечных шлифов пятен обыскривания сталей типа ШХ15 и углеродистой обнаружено, что поверхностный слой состоит из нескольких зон [130]. Например, для закаленной стали первые две зоны глубиной примерно по 20 мкм представляют собой мартенсит различного типа с остаточным аустенитом, третья (~ 50 мкм) состоит из отпущенного мартенсита с карбидами железа и хрома, далее следует структура матрицы. Существенные изменения в структуре наблюдались и после обыскривания холоднодеформированной стали. Особенно важным является то обстоятельство, что эти изменения происходят по-разному в зависимости от исходной структуры металла, обусловленной его термической обработкой или деформацией.

Исследования, проведенные с помощью электронного микрозонда, показали, что в поверхност-

ных слоях после обыскривания наступают заметные изменения состава. Масс-спектрометрические исследования позволили установить [18], что в условиях квантометрического анализа концентрация аргона в поверхностных слоях стальной пробы заметно возрастает.

Существенные преобразования структуры и состава металла были установлены также и в поверхностных зонах кратеров после воздействия лазерного излучения [17; 80].

## Глава VI

### ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

#### § 1. Общие закономерности поступления элементов в плазму разряда и их влияние на интенсивность спектральных линий

**К**ак известно, для спектрального анализа металлов и сплавов широко применяются дуговой и высоковольтный конденсированный искровой разряды переменного тока, а также их различные варианты. Целесообразно поэтому рассмотреть процесс поступления вещества в парообразную фазу этих двух типов разряда, наиболее резко различающихся по своим физическим и аналитическим характеристикам.

Дуговой разряд у катода характеризуется высокой плотностью тока ( $10^5$ — $10^6$  А/см<sup>2</sup> и более) и большой напряженностью электрического поля в прикатодной области, вызванной катодным падением потенциала (порядка 10 В на слой  $10^{-6}$  см). При горении дуги постоянного тока высокие плотности тока на электродах приводят к интенсивно-

му развитию не только процессов плавления и испарения, но и взрывообразному поступлению материала пробы в межэлектродный промежуток. Так, например, при исследовании в области катодных плазменных струй вакуумных дуг было установлено [74], что средняя скорость в струях оказалась близкой к  $10^5$  см/с для легкоиспаряющихся металлов типа цинка и кадмия, но увеличилась почти на порядок для металлов с высокой температурой кипения (медь, серебро и магний). У металлов первой группы степень ионизации паров металла в струе достигла 10—25 %, а у металлов второй группы она повышалась до 50—100 %.

У поверхности анода ток переносится электронами, плотность анодного тока равна 100—1000 А/см<sup>2</sup>, анодное падение потенциала вызывает образование ионов, которые ускоряются в направлении катода, поступление имеет термический характер.

При использовании дуги переменного тока с высокочастотным поджигом существует своеобразное нормирование разряда за счет принудительного восстановления катодного пятна посредством высокочастотной искры, а кратковременность вспышки дуги (менее 0,008 с) способствует упорядочению разряда. При этом, если температура дуги постоянного тока между медными электродами составляет 4600—5300 К, ее значения для дуги переменного тока повышаются до 6300 К.

Процессы поступления материала пробы в межэлектродный промежуток при дуговом разряде могут быть разделены на следующие три группы [88]:

1. Элементарные процессы поступления материала в течение одного разряда длительностью 1—8 мс в дуге переменного тока, характер и кинетика которых определяются электрическими параметрами разряда и теплофизическими свойствами

электрода. Поступление вещества из катода имеет более бурный, взрывообразный характер. С поверхности катода в течение одного разряда выбрасываются дискретные струи паров со скоростью несколько сот метров в секунду. Поступление вещества с анода происходит более спокойно и имеет характер термического испарения. Эти процессы, по-видимому, определяются формированием прикатодного и прианодного слоев в течение разряда и механизмом электронной эмиссии с катода.

2. Быстроменяющиеся процессы поступления материала, характеризующиеся флюктуациями длительностью 0,01—0,1 с и более. По-видимому, эти процессы связаны со случайными блужданиями катодного и анодного пятен.

3. Медленноменяющиеся процессы с временной характеристикой изменения 1—10 с и более. Эти процессы обусловлены в основном диффузионными и окислительными процессами и образованием расплавов в зоне воздействия разряда.

Исследования Л. И. Киселевского и Н. С. Свентицкого, а также Э. А. Силиньша позволили установить ряд особенностей поступления материала пробы в межэлектродный промежуток при изменении полярности электродов. Например, при положительной полярности пробы развиваются процессы фракционного испарения из расплавленных участков электродов, происходит интенсивное окисление.

В случае включения пробы в качестве катода значительная доля ее материала переходит в межэлектродный промежуток в результате микровзрывов, образующихся вследствие быстрого нарастания плотности тока в начальные моменты вспышки, происходит также распыление пробы путем катодной бомбардировки.

Включение пробы в качестве катода приводит к уменьшению влияния состава и структуры пробы на интенсивность спектра и результаты спектрального анализа сплавов по сравнению с анодным включением, существенно меняется вид кривых обжига. Градуировочные кривые, полученные с использованием дуги переменного тока, обычно проходят между кривыми в анодном и катодном режимах.

Включение пробы в качестве анода является причиной избирательного поступления в межэлектродный промежуток отдельных элементов, обеспечивающего высокую концентрационную чувствительность их анализа, однако при этом страдает универсальность методики из-за усиления влияния «третьих» элементов и структуры на результаты определений.

В некоторых случаях применение анодного режима, при котором температура разряда выше, чем при катодном, позволяет существенно повысить абсолютную чувствительность определений весьма малых концентраций элементов. Так, например, Л. Н. Филимонов при исследовании способа повышения чувствительности анализа меди высокой чистоты предложил методику глобульной дуги, основанную на фракционной дистилляции помещенного на анод расплава оксидов пробы малой массы.

И. А. Грикит и Е. Г. Галушко [31] использовали закономерности фракционной дистилляции некоторых элементов из металлического титана с учетом диаграмм состояния жидкость — пар, двойных сплавов титан — примесь. При этом уменьшение теплоотвода из зоны нагрева пробы дуговыми разрядами приводило к лучшим условиям испарения легкокипящих элементов (относительно титана). В итоге были получены градуировочные кривые с большим наклоном и на порядок повышена абсо-

лутная чувствительность определения некоторых элементов.

При наложении магнитного поля на дугу переменного тока слои оксидов в зоне обжига становятся меньше, они располагаются в виде узкого кольца по периферии [21]. Уменьшение количества оксидов связано с созданием восстановительной атмосферы в области воздействия разрядов вследствие направленного переноса углерода с графитового подставного электрода, на который одновременно уменьшается перенос вещества пробы. Кратеры при этом имеют меньшую глубину, более равномерно обрабатывается поверхность пробы, сокращается время обжига. Существенное изменение процессов поступления материала пробы в излучающее облако, а также изменение диффузии атомов и ионов из межэлектродного промежутка при анализе сплавов на железной основе приводят в отдельных случаях к значительному повышению угла наклона градуировочных кривых.

Факельный механизм поступления вещества электродов в искровом разряде С. Л. Мандельштам и С. М. Райский объясняют тем, что приток тепла в глубь электродов значительно превосходит отток его за счет теплопроводности. Вследствие этого на поверхности электрода образуется большой избыток энергии. Из-за сравнительно медленного распространения области высоких температур вглубь этот избыток энергии оказывается сконцентрированным в очень небольшом объеме металла. Плавление и испарение этого объема происходит в течение  $10^{-8}$  —  $10^{-9}$  с при плотности тока  $5 \cdot 10^5$  А/см<sup>2</sup>. Поэтому жидкий и парообразный материалы выбрасываются с большой скоростью в виде взрыва.

Расчетные данные показали, что давление паров металла в области катодного пятна равно прибли-

зительно 100 МПа. При этом давлении пары разлетаются со скоростью нескольких километров в секунду, что приводит к образованию ударной волны в воздушной среде.

Вылетающие пары в факеле имеют сравнительно невысокую температуру, порядка 2000—3000 К. У основания факела существует темное пространство. Вблизи электрода факел не светится. Длина темного пространства от электрода составляет 0,2—0,3 мм. Свечение факела обусловлено нагреванием его при прохождении области канала. Сильно ионизированный высокотемпературный (30 000—40 000 К) канал разряда возбуждает свечение факела. По мере удаления факела от электрода его температура снижается до 10 000 К, это значение принимается обычно за температуру искрового разряда.

На аноде искры плотность тока значительно меньше, чем на катоде. Анод подвергается преимущественно воздействию электронов, бомбардировка которыми вызывает его разогревание и спокойное испарение материала электрода. На аноде факел существует на протяжении всего импульса разряда и имеет сравнительно небольшую скорость (несколько сот метров в секунду).

При изучении особенностей воздействия искровых разрядов на поверхность металлических электродов было установлено, что испарение происходит по-разному, в зависимости от исходной структуры и состава отдельных фазовых составляющих [17; 90; 92]. Так, А. Р. Стриганов отмечает, что при обсыкивании гомогенных и гетерогенных образцов дуралюмина и силумина испарение магния происходит с большей скоростью в том случае, когда он находится в виде интерметаллических соединений (после отжига или старения сплавов). При иссле-

довании пятна обыскривания белого чугуна Л. Н. Филимоновым было обнаружено, что цементитные выделения разрушаются искровым разрядом более эффективно, чем основа пробы. В отожженном чугуне в меньшей степени расходуются выделения графита, чем непосредственно граничащие с ними тонкие полоски металла.

И. А. Грикитом [30] была установлена специфическая для электрических разрядов селективная «выработка» структуры различных сплавов сталей и чугунов. Наблюдается преимущественный выход вещества пробы по границам зерен и из междендритных пространств как более слабых мест кристаллов. При этом карбиды «вырабатываются» более эффективно, чем твердые растворы сплавов. Это приводит к росту интенсивности линий карбидообразующих элементов и завышению результатов спектрального анализа. При обыскривании медных сплавов также происходит селективная «выработка» междендритных пространств, вследствие чего отчетливо наблюдается явление дендритного «травления».

При исследовании платиносеребряных сплавов, представляющих гетерогенную смесь двух твердых растворов  $\alpha$  и  $\delta$  была обнаружена преимущественная «выработка»  $\alpha$ -фазы, обогащенной серебром [69]. При изучении кобальтомедных сплавов оказалось, что парообразная фаза обогащена кобальтом. Авторы [69] считают, что если бы состав парообразной фазы определялся только эффектом избирательного испарения, то в паре должна преобладать медь, поскольку температура кипения меди  $2600^\circ\text{C}$ , а кобальта —  $3550^\circ\text{C}$ . Металлографические исследования показали, что на катоде преимущественно «вырабатывается» составляющая, богатая кобальтом.

Известно, что при обыскривании проб, в которых имеет место соотношение элементов, соответствующих образованию определенных соединений, а также фаз на диаграмме состояния сплавов, наблюдается резкое изменение поступления и интенсивности спектральных линий [15; 30].

В искровом разряде обнаруживаются признаки электромеханической природы электрической эрозии структурных составляющих, имеющих высокую твердость и повышенную хрупкость. Сплавы, характеризующиеся повышенной хрупкостью и меньшей сопротивляемостью ударно-механическим нагрузкам, больше подвергаются электрической эрозии в искровом разряде. При этом продукты эрозии представляют собой форму чешуек с острыми границами, образовавшимися в результате хрупкого разрушения.

Таким образом, в зависимости от структурного состояния сплавов, наличия в них различных фазовых составляющих, химических соединений явление селективной выработки может служить причиной существенного изменения соотношения концентраций отдельных элементов в твердых электродах и в излучающем облаке.

Изменения эрозии, структуры и состава металла в зоне воздействия источника возбуждения являются причиной различия в поступлении материала пробы в излучающее облако и соответственно вариации интенсивности спектральных линий анализируемого и основного элементов. Такие изменения интенсивности во времени получили наименование эффекта обыскривания (обжига), а линии, выражающие временные изменения абсолютной или относительной интенсивности спектров элементов, — кривых обыскривания (обжига).

Изучению этого явления были посвящены рабо-

ты В. К. Прокофьева, А. Р. Стриганова, Н. К. Рудневского, Л. Н. Филимонова, Кайзера, Холлера, Сликерса и др. Установлено, что форма кривых обыскривания (обжига) зависит как от рабочих условий, так и от типа и концентрации определяемого элемента, общей композиции сплава, его структуры, диаметра и массы пробы. Так, на рис. 41

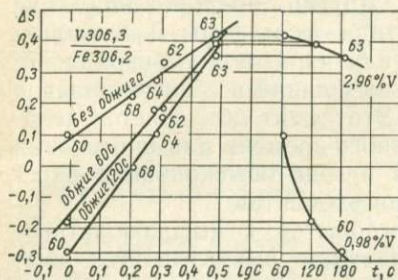


Рис. 41. Совмещение кривых обыскривания и градуировочных кривых для определения ванадия в быстрорежущих сталях в конденсированной искре.

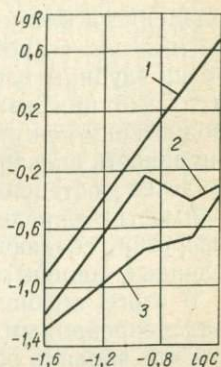


Рис. 42. Градуировочные кривые для определения алюминия в медно-алюминиевых сплавах при разной продолжительности обыскривания.

1 — без обыскривания;  
2 — обыскривание 80 с;  
3 — обыскривание 160 с.

представлена зависимость формы этих кривых для ванадия от его концентрации при обыскривании быстрорежущих сталей. Время обыскривания (обжига) существенно влияет на форму и наклон градуировочных кривых (рис. 42).

Анализ работ, посвященных эффекту обыскривания, приводит к заключению о многообразии точек зрения по поводу его физической природы. Так, в ряде исследований подчеркивается существенная роль окислительных процессов, протекающих в зоне воздействия электрических разрядов. Одни авторы считают, что поступление элементов в межэлектродный промежуток связано с температурами их плавления и кипения, а также пополнением поверхностных слоев пробы вследствие диффузии элементов из глубины слоев. Другие обращают внимание на то, что при изменении атмосферы в межэлектродном промежутке или параметров разряда интенсивность спектральных линий в спектре сплавов меняется постепенно. Этот факт объясняется необходимостью определенного времени для протекания диффузии, создающей в зоне обыскривания определенные концентрации элементов.

В итоге обобщения опытов с высоковольтным конденсированным разрядом высказывается мнение, что явление обыскривания металлов и сплавов отражает реальное изменение химического состава поверхностного слоя обыскриваемого образца. Это может происходить вследствие избирательного испарения отдельных компонентов, селективной выработки некоторых структурных составляющих, а также благодаря явлению переноса.

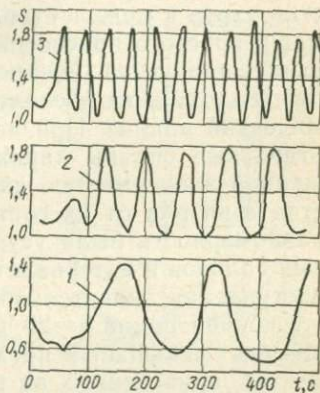
Ранее считалось, что после определенного времени кривые обыскривания начинают идти параллельно оси времени. Однако Кайзером и Розендалем в 1955 г. была установлена определенная периодичность в ходе кривых обыскривания, которую объясняли периодичностью процессов окисления сплавов под воздействием искровых разрядов. Позднее это явление было изучено более подробно [17]. Исследована также его зависимость от состава

ва сплавов и рабочих условий, типа атмосферы в межэлектродном промежутке и параметров искрового разряда (рис. 43).

Обобщение исследований процесса обыскривания [18] позволило заключить, что этот эффект определяется особенностями взаимодействия электрических разрядов с поверхностью пробы, степенью развития эрозионных и окислительных процессов, структурными преобразованиями металла в зоне обыскривания (обжига). При этом определенное

Рис. 43. Форма кривых обыскривания для линии Си II 276,9 нм при разной силе тока:

1 — 1,6 А (1 разряд в полупериод); 2 — 2,1 А (2 разряда в полупериод); 3 — 3,5 А (4 разряда в полупериод).



значение имеет окислительная способность газовой среды межэлектродного промежутка. Однако даже в случае обыскривания в атмосфере весьма чистого Ar (при содержании  $O_2 < 0,002\%$ ) и «катодном» включении стальной пробы эффект обыскривания остается заметным, особенно при определении С, Р, S, а также малых количеств Al. При этом, по-видимому, основную роль играют свойства образующихся соединений указанных элементов с другими, а также особенности испарения их из поверхностных слоев в условиях безокислительного нагрева. Высказано положение [16], что форма кривых обыскривания зависит от физико-химических свойств анализируемого элемента, его концентрации, компози-

ции сплава, а также от характера соединений, образуемых этим элементом с другими или основными элементами сплава (карбидов, сульфидов, неметаллических включений и т. д.).

С целью изучения особенностей процесса поступления материала пробы Н. К. Рудневский разработал метод, позволяющий характеризовать состав паров в межэлектродном промежутке. При помощи простого приспособления проводятся отсасывание продуктов испарения из межэлектродного промежутка и их последующий количественный химический анализ. При этом было установлено, что отдельные сплавы характеризуются сильно выраженной зависимостью скорости поступления вещества в разряд от их состава. Так, наибольшая неравномерность была установлена для медноцинковых сплавов в интервале 20—95 % Zn, где скорость поступления значительно изменяется. В интервале его концентраций 5—20 % скорость поступления вещества уменьшается примерно в 3 раза. Из зависимостей, приведенных на рис. 44, видно, что количество вещества, поступающего в газовую фазу, зависит от концентрации Zn в сплаве. На кривой 3 есть участок, где с уменьшением концентрации меди в сплаве (30—80 %) наблюдается возрастание поступления Си в газовую фазу.

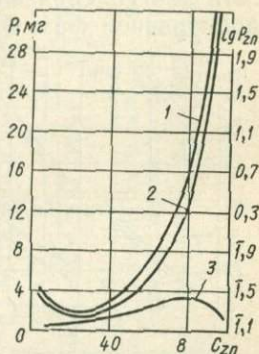
С использованием указанной методики сбора продуктов испарения была исследована особенность поступления материала пробы в межэлектродный промежуток искрового и дугового разрядов в случае бинарных сплавов на железной основе: железо — углерод, железо — марганец, железо — кремний, а также тройных: железо—хром—углерод, железо—хром—марганец в интервалах от десятых до десятков массовых долей [60; 61; 62]. При этом было установлено, что скорость поступления в плаз-

му элементов в бинарных сплавах возрастает с увеличением их концентрации. В зависимости от типа сплава суммарная скорость поступления элементов в зону искрового разряда при малых концентрациях элементов быстро возрастает, затем при определенных концентрациях элементов в каждой системе замедляется. Скорость поступления сплавов коррелирует с теплопроводностью и жаростойкостью сплавов.

Связь скорости поступления элементов  $v$  в плазму разряда с атомной концентрацией  $C$  в сплаве, а также отношения скорости поступ-

Рис. 44. Поступление в межэлектродный промежуток компонентов при обыскривании медноцинковых сплавов:

1 — меди и цинка совместно; 2 — цинка; 3 — меди.



ления элементов к скорости поступления железа  $v_{отн}$  с отношением атомной концентрации элемента к атомной концентрации железа  $C_{отн}$  могут быть описаны степенными уравнениями

$$v = a'b'; \quad v_{отн} = a'_1b'_1.$$

В логарифмическом виде эти зависимости графически выражаются прямыми линиями, положение которых определяется коэффициентами  $a'$  и  $b'$ .

В качестве примера на рис. 45 представлены полученные зависимости в случае использования искрового и дугового разрядов.

Изменение давления газовой среды воздуха и аргона от 101 до 13,3 кПа приводит к изменению скорости поступления элементов и интенсивности

их спектральных линий (рис. 46) [60; 64]. Так, в искровом разряде уменьшение давления аргона влияет в меньшей мере, чем уменьшение давления воздуха. Интенсивность спектральных линий уменьшается при понижении давления воздуха и аргона. При действии дугового разряда с понижением давления воздуха и аргона уменьшается избирательность поступления элементов; их концентрация в парообразной фазе ближе к исходной, чем при ар-

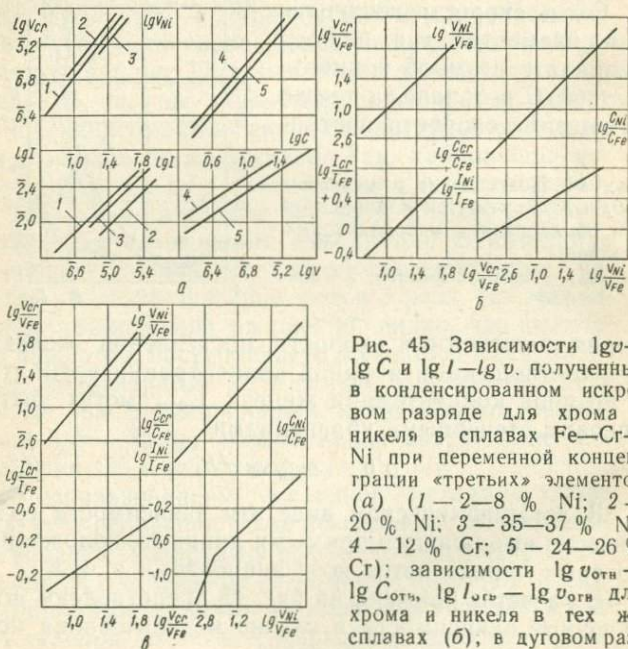


Рис. 45 Зависимости  $\lg v$ — $\lg C$  и  $\lg I$ — $\lg v$ , полученные в конденсированном искровом разряде для хрома и никеля в сплавах Fe—Cr—Ni при переменной концентрации «третьих» элементов (а) (1—2—8 % Ni; 2—20 % Ni; 3—35—37 % Ni; 4—12 % Cr; 5—24—26 % Cr); зависимости  $\lg v_{отн}$ — $\lg C_{отн}$ ,  $\lg I_{отн}$ — $\lg v_{отн}$  для хрома и никеля в тех же сплавах (б), в дуговом разряде переменного тока для хрома и никеля в сплавах Fe—Cr—Ni при переменной концентрации «третьих» элементов (в).

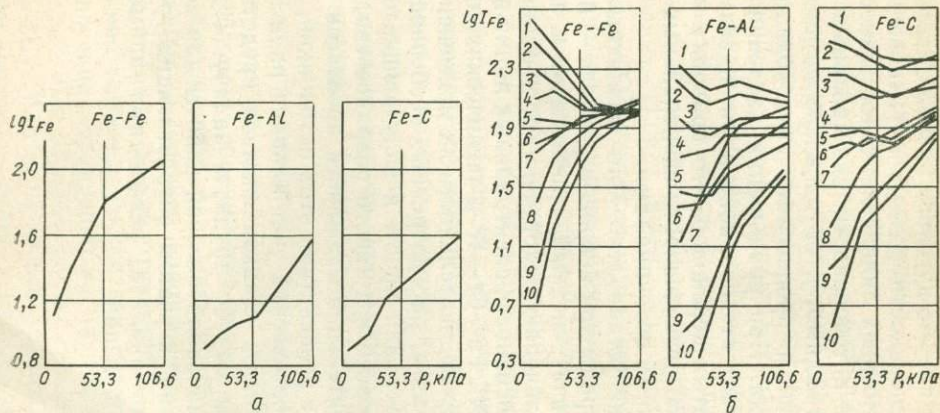


Рис. 46. Влияние пониженного давления воздуха на интенсивность спектральных линий железа в дуговом (а) и искровом (б) разрядах с разными подставными электродами: 1 — Fe II 241,7 нм; 2 — Fe II 239,7 нм; 3 — Fe II 251,7 нм; 4 — Fe II 292,6 нм; 5 — Fe II 287,2 нм; 6 — Fe I 268,8 нм; 7 — Fe I 246,8 нм; 8 — Fe I 309,1 нм; 9 — Fe I 329,8 нм; 10 — Fe I 320,2 нм.

мосферном давлении. Однако общий состав не соответствует составу пробы. При понижении давления воздуха в плазме дугового разряда происходит усиление интенсивности ионных и уменьшение интенсивности атомных линий элементов. Такое перераспределение интенсивности спектральных линий элементов, по-видимому, обусловлено не процессами поступления, а процессами, происходящими в плазме разряда. При уменьшении давления среды резко возрастает степень ионизации и, возможно, роль ступенчатых переходов, что приводит к большому усилению интенсивности спектральных линий ионов с высокими потенциалами.

Было также установлено, что различные подставные электроды при искровом разряде — парный (того же сплава), медный, графитовый и алюминиевый — увеличивают скорость поступления элементов и интенсивность спектральных линий в сплавах Fe—Cr—Ni, Fe—Cr—W и технических сплавах в указанной последовательности их применения.

Таким образом, рассмотренные особенности поступления материала пробы в излучающее облако в случае искрового и дугового разрядов свидетельствуют о значительной сложности процессов протекающих в зоне воздействия этих источников. В связи с этим теоретический учет влияния ряда факторов на результаты анализа сплавов представляет собой в общем случае трудную задачу. Поэтому при проведении аналитической работы для контроля производства, с учетом возрастающих требований к точности анализа, необходимо применение стандартных образцов.

## § 2. Стандартные образцы

Для измерения химического состава вещества служат стандартные образцы (СО). Состав и свойства этих веществ измерения (вещества, материала) установлены при аттестации. Стандартные образцы предназначены для обеспечения единства и требуемой точности измерений посредством градуировки, аттестации и поверки средств измерения; аттестации методики выполнения измерения, контроля правильности результатов измерения; измерения состава и свойств вещества и материалов методом сравнения (ГОСТ 8.315—78). При спектральном анализе СО позволяют устанавливать соответствие измеряемой величины интенсивности спектральных линий с известной массовой долей элемента графическим или табличным способом, а затем находить содержание элементов в анализируемой пробе при параллельном измерении интенсивности спектральных линий этого элемента. В отличие от прямых химических методов измерения массовой доли элемента спектральные измерения являются косвенными, основанными на преобразовании измеряемой интенсивности спектральных линий в концентрацию.

Для обеспечения правильности результатов спектрального анализа, т. е. соответствия их действительному содержанию элементов в пробе, должен выполняться ряд требований к стандартным образцам вследствие специфических особенностей этого анализа. К ним относится, в первую очередь, влияние химического состава, структуры и физико-химических характеристик на результаты анализа. Стандартные образцы по химическому составу должны быть близки к анализируемым пробам, отношение массовых долей в них должно охватывать

весь интервал отношений массовых долей анализируемых пробы. Они должны иметь равномерное распределение элементов и стабильность состава во времени. Физико-химические характеристики СО, структура, конфигурация, размеры должны обеспечить возможность применения СО в соответствии с их назначением. Номенклатура СО должна обеспечить использование наименьшего числа их типов.

При аттестации основных метрологических характеристик СО — состава и погрешностей должны быть учтены погрешности методов и средств, применяемых при аттестации, однородность материала, из которого изготовлены образцы, стабильность значения аттестуемых характеристик. Состав СО должен быть определен химическими методами с высокой точностью и обеспечивать монотонную графическую связь с содержанием элементов и постоянную зависимость случайных погрешностей измерений от массовых долей элементов. Система СО для спектрального анализа имеет более сложную структуру по сравнению с системой СО для химического анализа [53] и включает три вида СО с различными метрологическими функциями: ГСО — государственные стандартные образцы; ОСО — отраслевые стандартные образцы — меры химического состава, аттестуемые и выпускаемые централизованно; СОП — стандартные образцы предприятия — меры химического состава, аттестуемые и выпускаемые предприятиями в соответствии с номенклатурой и особенностями объектов измерений. ГСО, ОСО и СОП должны применяться в соответствии с ГОСТ 8.315—78. В работах [25; 53; 72; 73] описано целевое назначение ГСО, ОСО, СОП в черной и цветной металлургии.

Отраслевая номенклатура ГСО для спектрального анализа должна формировать вещественные

равномерные шкалы значений концентраций каждого контролируемого элемента во всем диапазоне измерений, регламентированном Государственными стандартами на марки материалов. Номенклатура СО разделяется на серии, соответствующие широким группам материалов черной и цветной металлургии. Каждый образец серии по сочетанию элементов соответствует реальной марке материала. Химический состав образцов в пределах серии рандомизирован. Композиция СО разрабатывается ведущими организациями с широким привлечением аналитических лабораторий предприятий отрасли. Номенклатура ГСО (ОСО) для спектрального анализа основана на требовании применения наименьшего числа типов СО для градуировки и аттестации средств измерения и методик выполнения измерений во всем диапазоне изменения массовой доли элементов, определяемых методами спектрального анализа в каждой из основных материалов отрасли.

Задачи обеспечения монотонности градуировочных зависимостей на стадии разработки ГСО решаются индивидуально для каждого комплекта применительно к типу спектрального прибора [53]. Так, для ГСО чугуна одним из основных условий монотонности градуировочных зависимостей является однотипность структуры всех СО комплекта. Разработка композиций комплектов СО стали и цветных сплавов выполняется с учетом данных о взаимном влиянии элементов и построением в отдельных случаях регрессионных моделей градуировки для вакуумных квантометров [77].

Стандартные образцы металлических сплавов для спектрального анализа отбираются в виде монолитных литых, кованных или катаных заготовок в соответствии с Государственными стандартами по отбору проб или отраслевыми ТУ. Порядок и пра-

вила применения комплектов СО регламентированы Государственными стандартами на спектральные методы анализа стали и цветных сплавов, а для СОП — соответствующими свидетельствами об аттестации.

Однородность СО для спектрального анализа, являющаяся их основной характеристикой, определяют спектральным методом [53].

### **§ 3. Приемы спектрального анализа монолитных и порошковых проб металлов.**

#### **Анализ растворов**

При спектральном анализе сплавов одним из основных требований является необходимая представительность химического состава пробы. Требования к получению такой пробы при анализе различных материалов на легирующие элементы, примеси и газы сформулированы в ряде работ [18; 43; 65; 113; 134]. Например, для анализа литой пробы отбирают расплавленный металл в специальные металлические формы и подготавливают ее поверхность для анализа в соответствии с требованиями ГОСТ 7565—81. В случае анализа газов в металлах и сплавах применяют различного рода конструкции электродов, позволяющие изолировать место обсыпания [10]. При анализе порошковых проб, например, ферросплавов, применяют ряд известных приемов для введения в разряд: вдувание или просыпка порошка в разряд, брикетирование порошка при высоком давлении с образованием компактных проб, помещение порошка в отверстие одного или обоих токопроводящих электродов [102; 110]. При нагревании таких электродов дуговым разрядом происходит испарение в первую очередь более ле-

тучих примесей, если основной металл является труднолетучим. При этом для увеличения скорости испарения электроду придают специальную форму, а также вводят дополнительные вещества-носители, которые, взаимодействуя с определенными элементами, переводят их в летучие соединения.

Для получения более точных результатов анализа неоднородных проб используют их электроискровой отбор [97], а также введение в электрический разряд растворов после растворения таких сплавов [39; 78; 109]. При этом исключается влияние структуры и неоднородности пробы, возможна различная дозировка пробы, необходимая степень разбавления, введение постоянной матрицы, буфера, носителя. Существует несколько рациональных способов для введения раствора в плазму дугового или искрового разряда: пропитка раствором электродов на определенную глубину; помещение раствора в верхний графитовый электрод с пористым торцом; подача раствора с помощью вращающегося дискового электрода, частично погруженного в раствор; подача раствора с торца графитового электрода, погруженного в чашку с раствором; распыление раствора с помощью пневматического или ультразвукового распылителя. Однако предварительная подготовка растворов из твердых проб увеличивает продолжительность анализа. Распыление раствора в высокочастотный индуктивный плазменный разряд — индуктивно связанную плазму — является перспективным приемом анализа растворов. Предел содержания определяемых элементов достигает  $10^{-6}$  —  $10^{-7}$  г/мл. Преимущества анализа с таким разрядом состоят в низком пределе обнаружения, высокой точности, широком диапазоне определяемых концентраций, значительном ослаблении межэлементного влияния.

Анализ жидких расплавов возможен в плавильных печах или за их пределами. Первый способ имеет преимущества, заключающиеся в сокращении времени анализа, исключении этапа отбора и подготовки пробы. При анализе расплава исключаются проблемы устранения влияния структуры, создания однородности анализируемой пробы. Имеются данные [124] об анализе жидкой стали при заполнении фурмы инертным газом с лазерным источником испарения и спектральным анализом расплавленного металла.

#### **§ 4. Локальный анализ**

Структуру сплавов определяет фазовый состав. Наличие нескольких фаз в сплавах приводит к неравномерному распределению элементов в заданном микрообъеме сплава [17]. При действии электрического разряда (дуги, искры) на поверхность гетерогенных сплавов при спектральном анализе результаты могут быть различными в зависимости от соотношения величины структурных составляющих и диаметра канала и факела разряда и самого характера разряда [48; 81]. Результаты анализа будут при этом характеризовать состав отдельных фаз в локализованных участках поверхности. Такой метод анализа называют локальным спектральным анализом. Степень локализации будет определяться соотношением геометрических размеров анализируемых участков поверхности и отдельных пятен обыскривания при действии искрового разряда или кратеров при действии лазерного луча.

Уменьшение мощности искрового разряда приводит к уменьшению пятен обыскривания до долей миллиметра. Однако дальнейшее уменьшение размеров пятен обыскривания с помощью искрового

разряда достигнуть трудно. Для этого применяют твердотельные лазеры малой мощности (рис. 47). Лазерный луч разрушает поверхность пробы, образуя кратеры диаметром в несколько десятков микрон. Однако для спектрального анализа необходимо дополнительное возбуждение паров, об-

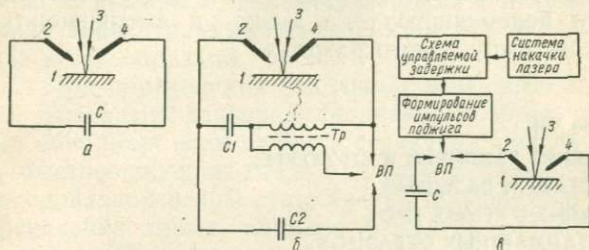


Рис. 47. Схемы лазерного микроанализа:

*а* — подача рабочего напряжения; *б* — с «дежурным» напряжением; *в* — с управляемой синхронизацией возбуждения (1 — проба; 2, 4 — электроды; 3 — лазерный луч).

разовавшихся при испарении лазером. С таким комбинированным источником можно анализировать состав отдельных сегрегатов сплава. Большая локализация по глубине может быть достигнута с помощью тлеющего разряда. Таким образом, мало-мощная высоковольтная искра, лазер и тлеющий разряд могут быть использованы для локального спектрального анализа сплавов. С применением искрового разряда малой мощности с повышенной частотой разрядов в полупериод тока достигается уменьшение глубины разрушаемой поверхности до  $10^{-3}$  см и диаметра пятна обыскривания до десятых долей миллиметра. При этом увеличивается воспроизводимость результатов анализа, снижается влияние «третьих» элементов. При действии лазерного излучения в режиме модулированной добротности

[17; 68] диаметр и глубина соответственно составляют  $10^{-2}$  —  $10^{-1}$  и  $10^{-4}$  —  $10^{-2}$  см. Наибольшие возможности локального анализа осуществляются при комбинированных источниках света — сочетании лазерного испарения и электрического возбуждения спектра. При этом возбуждение спектра происходит в факеле лазерного излучения с помощью дуги переменного тока, низко- и высоковольтной искры, импульсного разряда.

## Глава VII

### **ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧИЙ В СТРУКТУРЕ, СОСТАВЕ И РАЗМЕРАХ АНАЛИЗИРУЕМЫХ ПРОБ И СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА**

#### **§ 1. Основные закономерности**

**С**истематические ошибки, обусловленные влиянием структуры, состава («третьих» элементов) и размеров пробы (т. е. влиянием различий в структуре, составе, массе и форме проб и стандартных образцов) на результаты анализа сплавов и других материалов, были отмечены уже на первых этапах разработки и внедрения спектральных методов.

Некоторые стороны влияния этих факторов были описаны ранее [4; 15; 16; 17; 18], поэтому в настоящем разделе приводятся только основные их особенности.

1. Влияние указанных факторов выражается как в смещении, так и в изменении угла наклона соответствующих градуировочных кривых. Это дает основание полагать, что для двух градуировочных кривых, предназначенных для анализа проб, отличающихся по структуре, составу или размерам,

уравнения могут быть описаны следующим образом:

$$A_1 = \beta_1 b \lg C + a_1;$$

$$A_2 = \beta_2 b \lg C + a_2,$$

где  $A$  — измеряемая спектральная характеристика;  $\beta$  — коэффициент, характеризующий отношение между концентрациями атомов элемента в твердой фазе и газообразной.

2. При определении отдельных элементов влияние указанных факторов проявляется по-разному. Так, например, если влияние структуры при анализе быстрорежущих сталей с применением конденсированной искры существенно проявляется при определении хрома, ванадия и других элементов, то при определении вольфрама градуировочные кривые для закаленных и отожженных образцов практически совпадают.

3. Влияние структуры и состава сплавов зависит от вида термической обработки или технологии их изготовления, а также от их композиции. Например, известны многочисленные факты появления систематических ошибок, обусловленных изменением концентраций какого-либо элемента не только в пределах 10—15 % и более, но и при его содержании, составляющем десятые и даже сотые доли процента (например, бор в сталях, магний в чугунах и т. д.).

4. Величина влияния существенно зависит от типа источника возбуждения, его параметров, времени предварительного обжигания (обжига) и материала подставного электрода. Так, в большинстве случаев систематические ошибки возрастают при переходе от искрового к дуговому возбуждению. При использовании высоковольтной конденсированной искры для анализа сталей влияние раз-

личной термической обработки может быть подавлено за счет увеличения времени предварительного обыскривания.

5. Состав газовой среды, в которой проводится анализ, заметно сказывается на степени проявления влияния указанных факторов.

6. При спектральном анализе сплавов, значительно отличающихся по составу, влияние может проявляться в следующих аспектах: наложение спектральных линий «третьих» элементов; «разбавление» основы сплава, обусловленное уменьшением содержания основного элемента по мере его легированности (что приводит к снижению интенсивности линий элемента сравнения); различие в протекании физико-химических процессов, приводящее к изменению процессов в поверхностных слоях пробы (эрозия, испарение, окисление и т. п.), а иногда и условий возбуждения в излучающем облаке.

7. Оценку результатов анализа проб, отличающихся размерами, необходимо проводить с учетом величины «критических» параметров\*. Эти параметры заметно зависят как от композиции сплавов, так и от применяемых условий анализа, которые могут послужить причиной появления различий в нагреве проб и поступления ее материала в излучающее облако (иногда возможно изменение характера разряда, например, при обыскривании проб малого диаметра).

8. Известно, что особенности кристаллизации сплавов, их термической обработки и пластической

---

\* Под «критической» массой или диаметром пробы понимается та примерная их величина, уменьшение которой может привести к изменению интенсивности спектров и появлению систематических погрешностей в результатах анализа вследствие различия в процессах обыскривания проб и применяемых стандартных образцов, масса и диаметр которых должны быть выше «критической».

деформации оказывают решающее влияние на формирование макро-, микро- и субструктуры \*. Таким образом, обсуждая особенности влияния элементов, необходимо иметь в виду их действие на преобразование структуры. Действие отдельных элементов \*\* может быть причиной дополнительного изменения процессов на электродах, а также повлиять на физико-химические характеристики сплавов: повышение или понижение жаростойкости, изменение точки плавления, температуропроводности и т. д. Систематическую ошибку в результаты анализа при этом может внести изменение условий возбуждения в излучающем облаке, особенно если применяются негомологичные аналитические пары спектральных линий.

Как отмечалось [15], механизм влияния структуры пробы (при ее постоянном химическом составе) на результаты спектрального анализа сплавов связан с протеканием процесса обыскривания (обжига), развивающегося по стадиям. В том случае, когда изменяется структура пробы от введения одного или нескольких элементов одновременно, поступление материала пробы в излучающее облако из образцов разного состава будет осложняться процессами, меняющимися по мере развития обыскривания (обжига).

---

\* Макроструктура металла обусловлена присутствием и распределением по его объему раковин, пор, неметаллических включений и других дефектов, а также расположением, формой зерен. Микроструктура определяется размерами, формой и взаимным расположением кристаллитов разных фаз, а также их относительным количеством. Субструктура металла характеризуется расположением дислокаций и их скоплений, а также субграниц внутри зерен.

\*\* Существующее в литературе разделение влияний на две категории — влияние состава («третьих» элементов) и влияние структуры — по нашему мнению, носит условный характер.

Известно, что введение некоторых элементов в сплавы даже в малых количествах может привести к существенному изменению процессов в зоне обжигания (обжига). Общий результат проявления при этом ряда факторов, действующих иногда в противоположных направлениях, предсказать трудно. Поэтому рассмотреть влияние элементов с позиций действия только одного или двух факторов (степень сродства элементов к кислороду, затормаживание или ускорение диффузии определяемого элемента, изменение температуры плавления сплавов и т. д.) не представляется возможным. Очевидно, именно этим обстоятельством объясняется неудача отдельных авторов в разработке теории влияния элементов на основании установления однозначной функциональной связи между степенью влияния элементов и какой-либо одной физико-химической характеристикой влияющего элемента с одной стороны или преобладанием какого-либо из процессов — с другой.

Разработка теории влияния элементов на основании имеющегося материала представляется весьма трудной задачей из-за многообразия типов применяемых источников возбуждения и широкой вариации их параметров, а также большого разнообразия сплавов и их свойств. Из известных сейчас химических элементов периодической таблицы около 80 — металлы и примерно половина из них используется в качестве чистого металла или основы сплава. Разнообразные области применения этих сплавов в современной технике обусловлены резким отличием их физико-химических свойств.

В ряде случаев сама теория легирования сплавов с целью получения сплавов с заранее заданными свойствами разработана недостаточно. Поэтому, рассматривая вопрос о влиянии элементов на ре-

зультаты спектрального анализа сплавов, сейчас обоснованно можно говорить только о большей или меньшей корреляции между величиной влияния и какой-то из физико-химических характеристик определяемого и влияющего элемента или конкретного сплава, которая в данных условиях анализа проявляется заметнее всего. Характерно, что при небольшом изменении условий анализа эта связь может меняться кардинальным образом.

Что касается природы влияния размеров пробы на результаты анализа, то она также имеет сложный характер [16]. Основными факторами, определяющими различие в поступлении в межэлектродный промежуток материала из проб разного размера (массы и диаметра), являются вариации в электрической эрозии и скорости окисления, а также изменение температуропроводности и электрического сопротивления металла и окислов в зоне обыскривания (обжига). При этом на различных стадиях обыскривания (обжига) соотношение действий указанных факторов проявляется по-разному, в зависимости от параметров источника, полярности пробы и материала подставного электрода.

При воздействии низковольтного искрового разряда в атмосфере очищенного аргона электрическая эрозия пробы, а также окислительные и диффузионные процессы существенно меняются [17].

В ряде работ было установлено, что на результаты определения серы в автоматных сталях с применением низковольтного искрового разряда в аргоне влияет не только структура, но и положение обыскриваемой площадки по отношению к направлению деформации металла (рис. 48).

Последующие исследования позволили установить [18], что влияние анизотропии проявляется

также при определении и других элементов в сталях. При этом существенно изменяются вид следов отдельных разрядов и электрическая эрозия образцов. Причина указанного явления заключается, по видимому, не только в различии воздействия разрядов на включения сульфидов марганца (как это

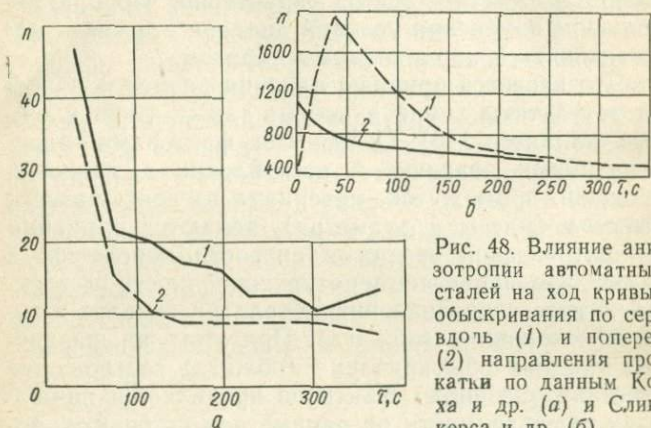


Рис. 48. Влияние анизотропии автоматных сталей на ход кривых обыскривания по сере вдоль (1) и поперек (2) направления прокатки по данным Коха и др. (а) и Сликкерса и др. (б).

считалось ранее), но и в вариации условий отвода тепла из зоны обыскривания и различия в структуре металла, обусловленных анизотропией структуры и свойств деформированного металла. Интересно отметить, что подобный эффект наблюдается и при использовании лазерного излучения [20].

## § 2. Приемы подавления

Как следует из вышесказанного, несоответствие анализируемых проб и применяемых эталонов по структуре, содержанию элементов, присутствующих иногда в сплавах даже в очень малых количествах,

а также по размерам в ряде случаев может служить источником появления значительных систематических ошибок в результатах анализа. Для исключения таких ошибок следовало бы применять стандартные образцы, по всем параметрам соответствующие анализируемым сплавам. Однако в случае различия, например, по структуре и составу не всегда возможно достаточно быстро установить это соответствие. Выпуск стандартных образцов связан с рядом специфических трудностей [25; 55], а производственные мощности организаций, их выпускающих, не позволяют еще полностью удовлетворить потребность промышленности в достаточно полном их ассортименте. Поэтому в последние годы во многих работах рекомендуются различные приемы, позволяющие теми или иными способами помочь решению проблемы стандартных образцов за счет подавления или уменьшения указанных влияний на результаты спектрального анализа сплавов.

В настоящем разделе излагаются сведения, имеющиеся по этому вопросу в отечественной и зарубежной литературе. Учитывая, что влияние состава и структуры пробы на результаты анализа в ряде случаев трудно разграничить, приемы анализа, способствующие подавлению или уменьшению влияния обоих этих факторов, рассматриваются совместно.

Все используемые приемы подавления указанных влияний можно разбить на две группы. К первой относятся приемы, базирующиеся на применении стандартных источников возбуждения с такими эмпирически подобранными параметрами и условиями (емкость, самоиндукция, время обыскривания), при которых влияние изменения содержания элементов в определенных пределах или различие в структуре конкретных сплавов значительно уменьшается или подавляется практически полностью.

Вторая группа включает в себя использование специальных условий, при которых уменьшается проявление определенных влияний за счет подавления нежелательных процессов на электродах.

Ранее было установлено [15], что при обычных значениях параметров генератора ( $C=0,01$  мкФ,  $L=0,01-0,05$  мГн) и увеличении времени предварительного обискривания до 60 с влияние структуры, обусловленной разной термической обработкой, подавляется практически полностью для большинства марок сталей. В отдельных случаях необходимо увеличение емкости до 0,02 мкФ при уменьшении самоиндукции, что положительно влияет также и на уменьшение влияния состава и структуры на результаты анализа простых и легированных чугунов. Обычно увеличение самоиндукции приводит к усилению влияния элементов и структуры на результаты анализа сплавов.

Л. Н. Филимонов [105] показал, что подавление влияния алюминия на результаты анализа марганца в бронзах с применением низковольтной искры оказалось возможным при определенном сочетании емкости, самоиндукции, силы тока и времени обискривания.

Обобщая имеющийся экспериментальный материал, можно сделать заключение, что переход от дуги к низковольтной и конденсированной искре в большинстве случаев приводит к уменьшению влияния элементов и структуры на результаты анализа сплавов. В ряде отечественных и зарубежных работ было установлено, что использование при анализе металлов и сплавов контролируемой атмосферы позволяет существенно снизить влияние указанных факторов [16].

Переходя к рассмотрению особенностей анализа сплавов с применением вакуумных квантометров,

следует отметить ряд работ, в которых положительные результаты дало увеличение частоты следования разрядов [50; 67]. Повышение точности достигалось за счет ускорения процессов обыскривания. Однако пока еще нет достаточной информации о том, насколько этот прием снижает влияние структуры и состава по сравнению с вариантом применения обычной частоты.

Некоторые исследователи отмечают, что повышение точности анализа сплавов при существенном сокращении времени интегрирования можно обеспечить увеличением емкости генератора до 50—70 мкФ [17, 18]. Так, Сликерс и Шмидт отмечают, что применение предварительного обыскривания с более мощным разрядом привело к снижению влияния состава и структуры, что позволило работать по единым градуировочным кривым для анализа различных марок алюминиевых сплавов. Однако следует иметь в виду, что при анализе сталей недостатками мощного разряда являются высокий фон и повышенная «чувствительность» результатов анализа к металлургической истории пробы.

При рассмотрении специальных приемов можно выделить два основных направления подавления или уменьшения влияния элементов и структуры на результаты анализа сплавов. Это либо устранение возможных источников систематических ошибок перед анализом, либо создание способов подавления развития нежелательных процессов на электродах во время анализа.

К приемам первого направления можно отнести методы анализа проб в растворах, плавления проб перед анализом или их перевод соответствующей обработкой в однотипные соединения. Приемы второго направления включают проведение анализа с контактно-электроискровым отбором пробы [97].

К этому направлению можно отнести анализ в атмосфере аргона, а также применение низковольтного импульсного источника возбуждения.

Можно отметить также и приемы анализа, при которых уменьшение влияния состава достигается устранением наложения на линию анализируемого элемента за счет изменения условий анализа. В этом отношении весьма интересен прием, разработанный Гото, при котором подробно изучался характер свечения линий ионов и нейтральных атомов в процессе искровых разрядов при спектральном анализе кремния и бора в сталях. Известно, что в обычных условиях анализ кремния по линии 2881,6 А затруднен из-за наложения Сг II 2881,9 А. Оказалось, что если спектры регистрировать в промежутке 60—260 мкм с момента начала искрового разряда, то можно полностью исключить наложение линии хрома.

В других случаях, напротив, необходимо усиление линии сравнения, которая может оказаться ослабленной или значительно изменять свою интенсивность вследствие «разбавления» основного элемента сплавов. Опыт показывает, что при использовании подставного электрода, выполненного из материала основного элемента сплава, иногда можно ослабить влияние этого фактора.

В ряде работ отмечается, что использование тлеющего разряда приводит к подавлению влияния металлургической истории и состава сплавов на результаты их спектрального анализа. При этом подчеркиваются и другие преимущества этого источника: низкий уровень шума, возможность снижения пороговой концентрации обнаружения элементов. Вместе с этим следует указать, что Хирокавой было замечено отсутствие линейной связи между интенсивностью и концентрацией в гиперэвтектиче-

ских сплавах алюминий — кремний при их анализе с использованием тлеющего разряда. Наганума, Кубота и Кашима установили также, что при спектральном анализе алюминиевых сплавов с применением этого источника интенсивность линий меняется на протяжении разряда. Причиной этого является различие в селективности распыления различных фазовых составляющих. При этом было также обнаружено влияние размеров пробы (толщины) на ее распыление и интенсивность спектральных линий.

Известно, что при использовании высокочастотного источника с индуктивно-связанной плазмой влияние состава сплавов, предварительно переведенных в раствор, сводится к минимуму. Однако в ряде работ отмечается, что присутствие некоторых элементов изменяет интенсивность спектральных линий. Так, Сузуки установил, что при определении алюминия в сталях и никелевых сплавах ряд элементов, в том числе натрий и калий, увеличивают интенсивность линий алюминия. Указывается [9] также на необходимость учета влияния состава сплавов с использованием этого источника возбуждения.

Что касается приемов подавления или уменьшения влияния размеров пробы на результаты анализа сплавов, то необходимо отметить, что в ряде случаев рекомендуется уменьшение силы тока дуги с переходом к максимальной скважности разряда. При анализе проб разной массы хорошие результаты достигаются при применении высокочастотной искры [34; 35]. В случае использования высоковольтной конденсированной искры благоприятным является уменьшение самоиндукции, емкости и максимально возможное (без значительного ущерба для воспроизводимости результатов) сокращение

времени предварительного обыскривания, а также времени интегрирования. Уменьшение емкости и времени предварительного обыскривания может оказаться неблагоприятным, если пробы малой массы отличаются от эталонов также составом и структурой. Опыт показывает, что при применении дугового возбуждения благоприятно уменьшение тока дуги, сокращение времени обжига и выдержки при регистрации спектра, применение «катодного» включения пробы, а также напайка малых образцов на массивную матрицу или заливку их в металлическое кольцо легкоплавким сплавом.

Для уменьшения влияния различий в диаметре проб иногда рекомендуют применение защитного кольца из нитрида бора с внутренним диаметром 7 мм, которое ограничивает пятно обыскривания. Основой использования этого приема являются корректировочные кривые, построенные по стандартным образцам также с применением этих колец. Одно такое кольцо позволяет провести более 200 обыскриваний [125; 128]. В случае анализа проволоки диаметром 1—3 мм положительные результаты дает использование специальных зажимных втулок из латуни, внутренний диаметр которых соответствует диаметру пробы.

### § 3. Способы учета

Способ учета разбавления основы сплава в свое время был предложен для спектрального анализа сплавов разной степени легированности. В его основе лежит предположение о том, что интенсивность линии сравнения закономерно меняется в зависимости от содержания основного элемента сплава. Полагая, что изменение интенсивности спектральных линий основы происходит пропорциональ-

но изменению его концентрации, учет этого эффекта предлагается выполнять с применением следующей пересчетной формулы:

$$A = \frac{a}{100 - (a + b + c + \dots)}, \quad (15)$$

где  $a$  — концентрация определяемого элемента;  $b$ ,  $c$ , ... — концентрация других легирующих элементов или примесей.

Анализируя особенности учета разбавления основы сплава согласно этому соотношению, для идеального случая можно сформулировать следующие условия, необходимые для его реализации: 1) поступление атомов основы сплава происходит пропорционально изменению их содержания; 2) линия основы, взятая в качестве линии сравнения, чувствительна к изменению содержания основного элемента в данном интервале концентраций; 3) легирующие элементы не влияют на поступление атомов анализируемого элемента и основного; 4) изменение концентраций элементов не приводит к изменению структуры сплавов.

Одним из основных условий применения соотношения (15) должно быть следующее: «разбавляющие» легирующие элементы по своим физическим свойствам должны быть близки к свойствам основного элемента сплава. Только в этом случае они не будут влиять на поступление анализируемого и основного элементов. Однако реализация этого условия практически маловероятна, так как противоречит основной цели легирования сплавов, а именно: существенному изменению их физико-химических свойств. Можно предположить также осуществление другого, крайне редкого случая, когда введенные элементы могут полностью компенсировать

действие друг друга на поступление основы сплава в излучающее облако.

Особую сложность представляют случаи, когда даже незначительное повышение концентрации какого-либо элемента может привести к заметному изменению интенсивности линий основного элемента. В данном случае имеется в виду влияние углерода и фосфора, изменение содержания которых сказывается на интенсивности спектра железа.

В некоторых работах указывается, что при определении одноименных элементов в различных сплавах градуировочные кривые должны иметь параллельный ход, причем величина их смещения зависит от значения коэффициента  $a$  в формуле (15). Это положение было развито и метод параллельных графиков рекомендовался для проведения анализа в производственных условиях для учета влияния состава, структуры и размеров пробы на результаты анализа сплавов [106].

По мере накопления экспериментального материала по спектральному анализу сплавов было установлено, что наклон градуировочных кривых значительно влияют как физико-химические характеристики проб (состав и структура) и их размеры, так и условия анализа.

Рекомендовать применение метода параллельных графиков можно в тех случаях, когда предварительно надежно установлена необходимая степень параллельности между градуировочными кривыми, предназначенными для проведения анализа конкретных проб, и градуировочными кривыми, построенными с помощью стандартных образцов, служащими базой для построения основного графика. При этом в зависимости от интервала анализируемых концентраций и требований производства к точности методов спектрального анализа должна

быть четко установлена допустимая степень параллельности кривых.

Из вышеизложенного следует, что влияние состава, структуры и размеров пробы на результаты спектрального анализа сплавов проявляется весьма сложным образом. Поэтому учет влияния этих факторов представляет собой довольно трудную задачу. В случае влияния состава, например, неблагоприятным для учета является отсутствие прямой связи между концентрацией элемента и степенью его влияния, его воздействие на изменение структуры сплава и т. д. Особенно усложняется учет тогда, когда анализируемые пробы, отличаются от эталонов не только составом, но массой и термообработкой.

Вместе с этим известны случаи, когда влияние состава на результаты анализа сплавов, обусловленное только действием небольшого числа элементов, может быть учтено при использовании относительно простых примеров. Так, например, Шварц предложил номограммы, которые позволяют учитывать влияние ряда элементов при квантометрическом анализе сталей (рис. 49). Интересно отметить, что в результате изучения особенностей обыскривания была предложена методика раздельного определения алюминия, находящегося в стали в растворенном состоянии, с одной стороны и в виде включений, с другой [135]. При этом импульсы, поступающие от единичных разрядов, усиливаются и направляются для амплитудного анализа, позволяющего провести указанное разделение (рис. 50).

В заключение следует отметить, что в свое время решение проблемы влияния структуры, состава и размеров пробы на результаты анализа сплавов связывалось с лазерными источниками. Так например, утверждается [5], что уникальной характерис-

тикой сфокусированного лазерного излучения является его способность вызывать высокотемпературное испарение вещества независимо от химического состава образца и его физических свойств. Однако по мере внедрения лазерных микроанализаторов в

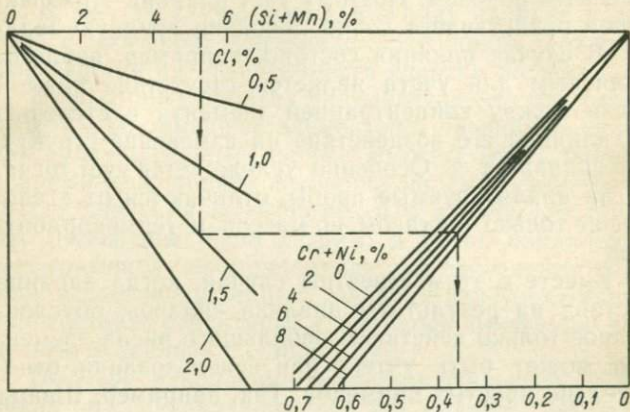


Рис. 49. Схема вычисления поправки для учета влияния «третьего» элемента при спектрометрическом определении углерода.

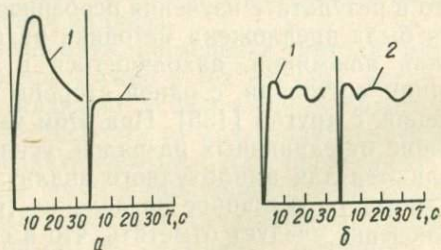


Рис. 50. Кривые обыскривания Al 396,2 в аргоне (а) и на воздухе (б), 1 — алюминий в виде включений  $Al_2O_3$ ; 2 — в твердом растворе.

аналитическую практику было установлено [19; 20], что влияние названных факторов проявляется заметным образом (рис. 51). Использование лазерного излучения в общем случае приводит к уменьшению влияния структуры состава и размеров пробы на результаты анализа по сравнению с приме-

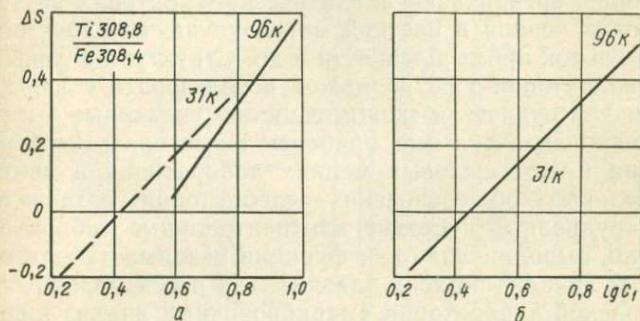


Рис. 51. Влияние «третьих» элементов при определении титана в высоколегированных сталях (СО 31-го и 96-го комплектов):

а — при использовании одиночных лазерных импульсов; б — с предварительным облучением.

нением традиционных источников. Тем не менее при использовании лазерных микроанализаторов влияние этих факторов необходимо учитывать.

## Глава VIII

### ПРОМЫШЛЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

#### § 1. Организация и оборудование спектральных лабораторий

Внедрение в промышленность спектральных методов, а также появление фотоэлектрических приборов стало существенно влиять на изменение ха-

рактера аналитической работы и организацию заводских лабораторий металлургических и машиностроительных предприятий.

Внедрение спектральных приборов — квантометров, квантоваков, а также рентгеновских спектрометров и квантометров привело к коренному изменению организации аналитического контроля на заводах черной и цветной металлургии, машиностроительной промышленности и др. Структура цеховых лабораторий уже не может использовать с достаточной отдачей и экономичностью указанные высокопроизводительные приборы. Наметилась тенденция вместо цеховых мелких лабораторий и центральных общезаводских лабораторий создавать укрупненные кустовые или центральные лаборатории, выполняющие как функции цеховых лабораторий (анализ по ходу плавки), так и центрально-заводской лаборатории (маркировочный анализ и соответствующая научно-исследовательская работа). В зависимости от количества цехов и плавильных агрегатов на заводе может быть несколько кустовых лабораторий. Поскольку скорость анализа металла в ряде случаев определяет производительность технологического процесса, то проведение экспресс-анализа является существенным звеном в системе аналитического контроля (рис. 52).

Загруженность и пропускная способность производственных квантометрических лабораторий при произвольном порядке поступления проб рассчитывается с применением методов математической статистики. При этом рекомендуется «порог зажима», составляющий 70 % теоретической производительности одного спектрометра. Если этот «порог» превышает, то необходима установка дополнительного прибора. На рис. 53 в качестве примера представлена схема размещения оборудования в кван-

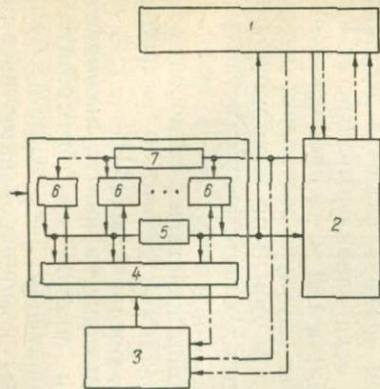


Рис. 52. Схема аналитического контроля завода:

1 — ЦЗЛ; 2 — экспресс-лаборатория; 3 — АСУ; 4 — локальный анализ; 5 — пробы; 6 — агрегаты; 7 — информация.

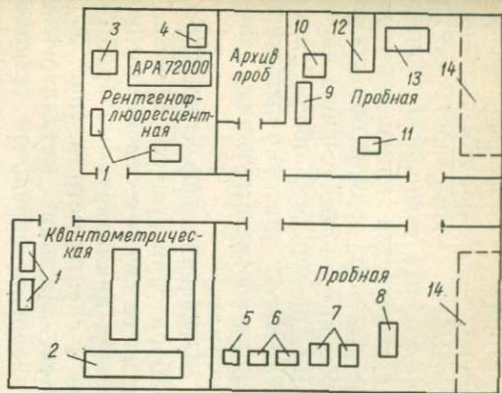


Рис. 53. План квантометрической лаборатории и размещения оборудования на металлургическом комбинате «Азовсталь»:

1 — кондиционер; 2 — телетайп для передачи результатов анализа в цеха; 3 — компьютер; РДР-11; 4 — стабилизатор напряжения; 5 — наждачное точило; 6 — шлифовальный станок; 7 — отрезной станок «Герцог»; 8 — отрезной станок маятникового типа; 9 — пресс гидравлический ручной и гидравлический автоматический; 10 — станок для заточки электродов; 11 — станок шлифовальный с чашеобразным камнем; 12 — стол для разделения сыпучих материалов; 13 — вибростиратель; 14 — приемо-отправительные станции пневмопочты.

тометрической лаборатории комбината «Азов-сталь». При проектировании спектральных лабораторий необходимо учитывать возможность роста производства и освоения новых технологий, приводящих к увеличению количества анализируемых проб. Особое внимание при этом должно обращать-ся на выполнение требований по обеспечению лаборатории необходимыми размерами общей площади, а также достаточной приточно-вытяжной вентиляцией, отвечающих соответствующим санитарно-гигиеническим нормам.

Известно, что для обеспечения эффективной работы спектральных лабораторий существенное значение имеет организация ее связи с основными цехами и система доставки анализируемых проб от плавильных агрегатов к спектрометрам (рис. 54).

Непрерывная интенсификация металлургического производства, внедрение передовой технологии, например, кислородного дутья, расширение конвертерного производства постоянно сокращают продолжительность плавки металла. Это, в свою очередь, вызвало необходимость сокращения общего времени проведения анализа, включая доставку проб. Так, например, если плавильный агрегат находится от лаборатории в 100 м, то продолжительность доставки пробы вручную составляет около 3 мин, при 300 м — 7 мин. При использовании пневмопочты это время соответственно составляет 10 и 35 с.

Особенности принципа действия пневмопочты ее устройства и эксплуатации достаточно подробно описаны в книге А. Г. Богданченко [11].

Применяются следующие варианты; пневмопочта, работающая при помощи сжатого воздуха; пневмопочта, перемещающая патроны с пробами при помощи вакуума; комбинированные пневмо-



а

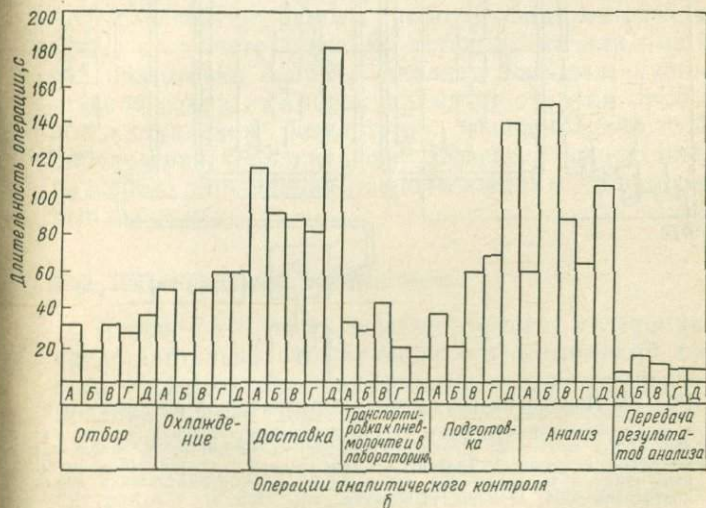


Рис. 54. Схема организации аналитического контроля металла (а) и гистограмма длительности его отдельных операций (б) в сталеплавильных цехах:

А — конвертерный цех Череповецкого комбината; Б — конвертерный цех комбината «Азовсталь»; В — электросталеплавильный цех Донецкого металлургического завода; Г — мартеновский цех комбината «Запорожсталь»; Д — электросталеплавильный цех завода «Днепроспецсталь».

почты, применяющие на отдельных участках движения патронов как сжатый воздух, так и вакуум.

Достоинством пневмопочты со сжатым воздухом является простота оборудования, возможность использования цеховых коммуникаций сжатого воздуха, нет необходимости в сооружении установки для получения разрежения в системе. Поэтому сооружение и эксплуатация этого типа пневмопочты дешевле, чем вакуумной.

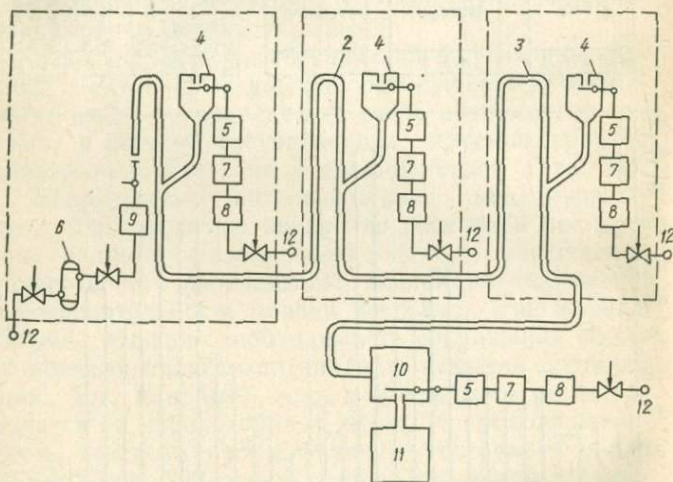


Рис. 55. Принципиальная схема автоматической пневмопочты: 1, 2, 3 — пневмотрубопроводы от кислородных конвертеров; 4 — отправные посты для проб; 5 — гидроцилиндр; 6 — ресивер; 7 — маслянка; 8 — сухой воздушный фильтр; 9 — соленоидный клапан; 10 — приемный пункт в аналитической лаборатории; 11 — автоматическая линия подготовки проб; 12 — подача воздуха.

На рис. 55 представлена принципиальная схема управляемой ЭВМ пневмопочты, действующей на одном из японских металлургических заводов.

Основными частями пневмопочты являются; две

приемо-отправные станции; трубопровод для транспортировки патронов; патроны для помещения проб; система питания сжатым воздухом; автоматическое управление, сигнализация и блокировка механизмов пневмопочты. На отдельных заводах длина трассы пневмопочты достигает 3—4 км, пробы со скоростью 20 м/с и выше могут отправляться в 6,8 и более пунктов.

Патроны для доставки проб изготавливаются в виде цилиндра или шара из стали, резины или дюралюмина, обычно их диаметр на 2 мм меньше диаметра трубопровода.

Сочетание системы пневмопочты с подъемниками, транспортирующими пробы к квантометрам, а также с соответствующими установками для быстрой подготовки пробы к анализу позволяет существенно сократить общее время от отливки пробы до поступления результатов квантометрического определения к плавильному агрегату с целью оперативного управления технологическим процессом выплавки металла.

## § 2. Рациональный пробоотбор

Проба — это часть анализируемого материала, представительно отражающая его химический состав. Информация, получаемая в результате исследования пробы, должна быть математически точным отражением информации, заложенной в объекте исследования, однако это требование реализуется только в случае анализа всего исследуемого материала [33]. Таким образом, пробоотбор — это проводимый согласно обязательным правилам отбор порций анализируемого материала.

Для большинства методов определения химического состава металлов и сплавов рациональная

технология отбора пробы и ее подготовки для анализа является одним из решающих звеньев [18; 33; 111]. При использовании методов спектрального анализа это обстоятельство существенно по следующим причинам. Во-первых, по существу речь идет о переходе к локальному способу анализа, когда на основании исследования нескольких миллиграммов вещества, испаренного за время проведения определений, необходимо выдать информацию о составе массы металла, достигающей иногда нескольких сотен тонн. Во-вторых, значительная зависимость полученных результатов от структуры и состава пробы требует разработки приемов достаточно воспроизводимых условий отбора металла, условий его охлаждения и подготовки к анализу.

В зависимости от характера производства (металлургический комбинат, машиностроительный завод с собственными плавильными агрегатами, металлообрабатывающее предприятие и т. д.) возможны различные варианты пробоотбора: отливка пробы из жидкого металла, отбор проб от заготовок металла, штанг и прутков, анализ готовых деталей. При этом возможны случаи, когда невозможные условия подготовки пробы, например, различие в условиях кристаллизации или введения элементов для раскисления, нарушения правил отрезки образцов, могут вызвать заметные систематические погрешности в результатах анализа. Большого внимания требуют также вопросы подготовки поверхности пробы для анализа.

От штанг и заготовок пробы целесообразно отрезать пилой или ножницами, так как при других способах с нагревом металла возможны значительные структурные изменения пробы. При подготовке стальной пробы, обычно с использованием отрезного станка, место реза в течение 3—5 с дополнитель-

но шлифуется на шлифовальном станке (вращающийся диск с наждачной бумагой).

При обработке пробы не допускается ее перегрев из-за опасности появления дефектов: трещин, окисления и др.

В случае отбора проб из расплавленного металла известные трудности возникают вследствие ликвации металла при кристаллизации, приводящей к существенной химической и структурной неоднородности. Поэтому необходимо обращать внимание на поведение отдельных компонентов анализируемого сплава [113]. Рис. 56 дает представление о ликвационных явлениях в пробах и заготовках различных сплавов сравнительно небольших размеров.

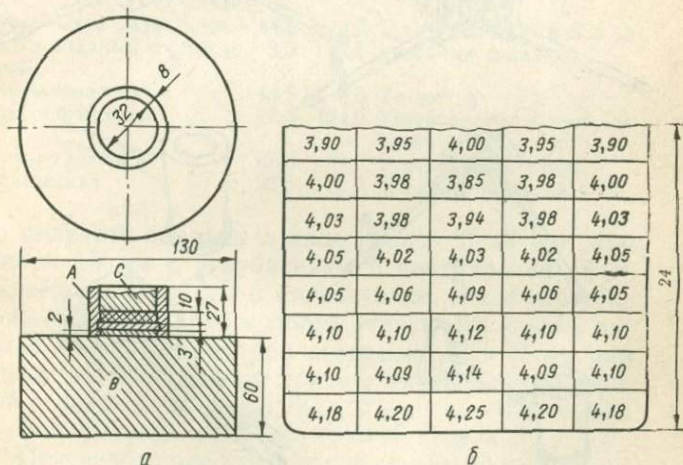


Рис. 56. Изложница для отливки медных сплавов (а):

А — нагретое до 800 °С железное кольцо; В — медная пластина; С — проба и ликвация олова (б) в пробе бронзы, отлитой в эту изложницу.

Для спектрального анализа сплавов обычно применяется отливка проб в кокили, позволяющие получать образцы разной формы: стержневые, цилиндрические, дисковые и т. д. (рис. 57). В случае отливки проб чугуна хорошие результаты дает применение медного кокиля, с помощью которого мож-

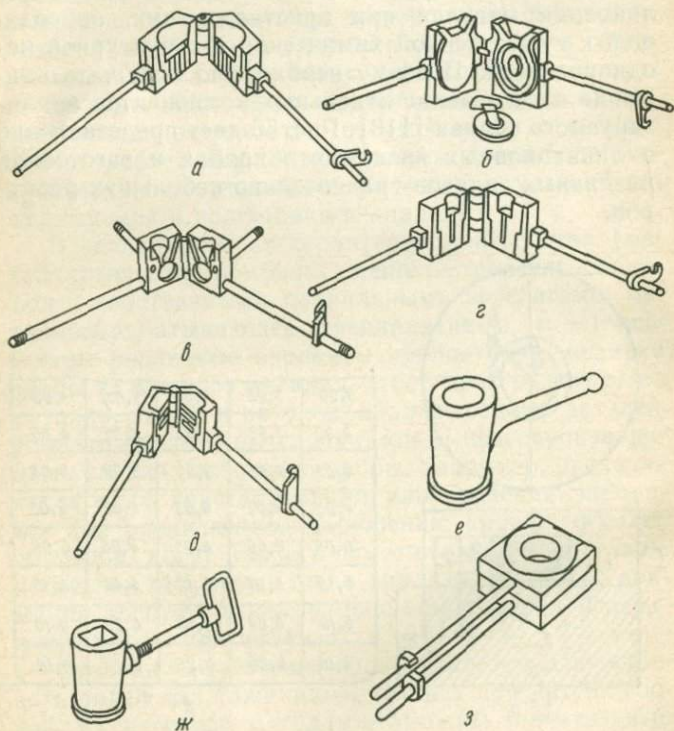


Рис. 57. Различные типы изложниц для отливки стержневых (а, г), дисковых (б, в, д) и конусных (е, ж, з) проб различных сплавов.

### 3. Форма и размеры проб, рекомендуемые фирмой «Бэрд» (США)

Форма	Размеры, мм		Анализируемый состав
	дли-на	ди-аметр	
Стержневая	32,0	3,2	Чугун
	32,0	5,6	Чугун и сталь
	32,0	6,4	Сплавы Sn и Pb
	32,0	4,8	Чугун
	54,0	3,2	Чугун
	54,0	5,6	Чугун и сталь
	54,0	6,4	Сплавы Sn и Pb
	54,0	4,8	Чугун
Дисковая (вертикальная)	16,0	63,5	Сплавы Zn, Al, Pb и Mg
Дисковая (горизонтальная)	11,4	30,5	Цветные сплавы
Стержневая или дисковая с водяным охлаждением	44,5	4,8	Для анализа C и S в закаленных сплавах
	8,0	31,8	
Стержневая	44,5	8,0	То же
Цилиндрическая	82,5	124,0	Углеродистые и нержавеющие стали
Пирамидальная	82,5	35,0	Углеродистые стали
Коническая	32,0	32,0	Легированные стали

но получать образцы в виде дисков  $\varnothing$  45 мм, толщиной 15 мм с углублением в центральной части размером 12—20 мм в поперечнике. Рекомендуется также отливка проб в форме усеченного конуса высотой 75 мм и диаметром оснований 50 и 35 мм или в виде четырехгранной призмы высотой 40 и стороной основания 20 мм. В табл. 3 приведены рекомендуемые размеры проб различного состава.

При необходимости быстрого охлаждения (с целью избежания выделения графита, особенно для чугуна с высоким содержанием кремния) иногда для устранения выделения графита рекомендуется

применять присадку теллура в количестве 0,1—0,2 %. Было установлено, что при отливке проб чугуна имеет место ликвация углерода, кремния и марганца, которая значительно уменьшается, если применяются кокилы из меди. Дисковые образцы из чугуна рекомендуется отливать в водоохлаждаемую изложницу из чистой меди, свободной от кислорода.

К настоящему времени в ряде работ, посвященных применению спектральных методов для контроля выплавки простых и сложнелегированных сталей, рекомендуются следующие приемы отбора проб. Наиболее широко применяется метод отливки проб в изложницы без последующей их какой-либо термомеханической обработки. Этот способ обеспечивает необходимую экспрессность анализа, хотя в некоторых случаях создаются большие трудности из-за невозможности получить литые пробы некоторых марок сталей (например, хромоникелевых и хромомарганцовистых) с необходимой равномерной структурой вследствие невоспроизводимости условий кристаллизации в изложнице, а также склонности образцов указанных сталей к рыхлой, пористой структуре.

Поскольку сама по себе процедура отбора проб из плавильных агрегатов является непростой операцией, рядом фирм и предприятий предлагаются различные типы пробоотборников. Так, например, разработан и применяется пробоотборник, обеспечивающий безопасность персонала, осуществляющий быструю кристаллизацию металла, а также его раскисление с помощью заранее помещенных в него алюминия, титана или циркония. При этом применяются три его основных типа (рис. 58, 59): погружной зонд для отбора проб из плавильных печей, конвертеров, литейных ковшей и пр.; для от-

бора проб из струи в процессе литья; всасывающий зонд для отбора проб расплава в любом доступном месте.

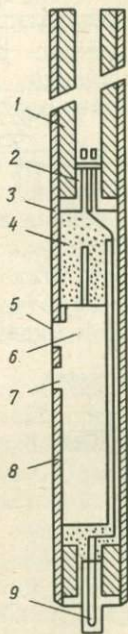
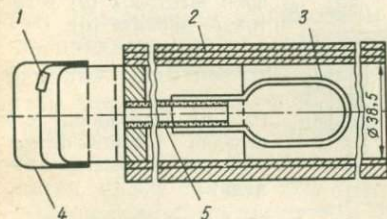
В случае применения литых проб особое внимание необходимо обращать на постоянство условий

Рис. 59. Комбинированный зонд для отбора проб стали из конвертера:

1, 3 — бумажная трубка; 2 — керамическая вставка; 4 — теплоизоляция; 5 — защитная пластинка; 6 — отверстие для выпуска газов; 7 — впуск металла; 8 — контейнер для пробы; 9 — термopара.

Рис. 58. Погружной зонд для отбора проб нераскисленной стали:

1 — алюминиевая пластина; 2 — картонная трубка; 3 — форма; 4 — защитная крышка; 5 — жаропрочная трубка.

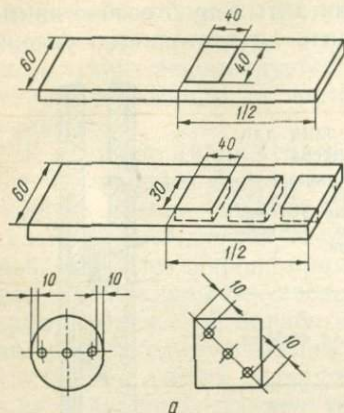


отливки и охлаждения пробы. Опыт показывает, что в случае отливки даже небольших по размеру проб (около 450 г) углеродистой стали различие в условиях кристаллизации может привести к заметным систематическим ошибкам.

В работах, проведенных у нас и за рубежом и посвященных пробоотбору при использовании обыч-

ных и вакуумных квантометров, особое внимание уделяется вопросам раскисления.

Отбор проб от заготовок и готового проката ста-



лей и сплавов регламентируется ГОСТ 7565—81. На рис. 60 представлены схемы проведения спектрального анализа некоторых видов стального проката.

Пробоотбору при фотоэлектрическом анализе сплавов цветных металлов посвящено сравни-

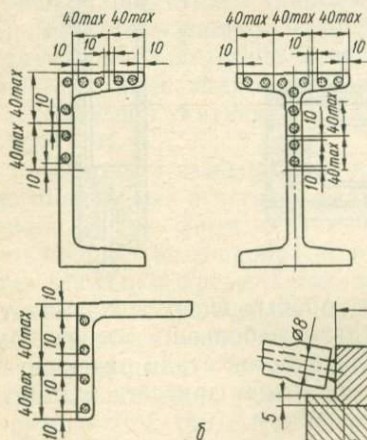
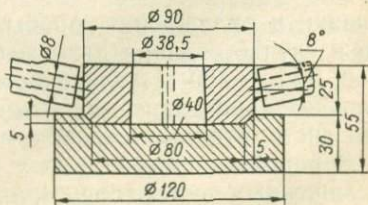


Рис. 60. Схема отбора проб заготовок (а) и готового проката (б).

Рис. 61. Изложница для отливки алюминиевых сплавов (материал—медь).



тельно много работ. Так, в случае анализа алюминиевых и магниевых сплавов рекомендуется отбирать пробы в виде стержней диаметром 5—6 мм. Это достигается засасыванием жидкого металла в огнеупорную трубку с помощью резиновой груши или специального плунжера. Применяют водоохлаждаемый кокиль, который, хотя и не исключает полностью ликвацию элементов по высоте образца, все же, благодаря одинаковым условиям кристаллизации, позволяет получать более стабильные результаты анализа.

Конструкции изложниц для отбора проб алюминиевых и медных сплавов представлены на рис. 61.

В практике часты случаи, когда в лаборатории проба поступает в виде тонкой проволоки, жести, стружки, которые необходимо сделать удобными для анализа. Применяют два варианта: брикетирование стружки под достаточно большим давлением и ее переплав.

Опыты, проведенные Экхардом, показали, что при прессовании могут быть получены достаточно компактные пробы, отвечающие требованиям проведения квантометрического анализа. Однако при этом было установлено, что для получения результатов, сравнимых с таковыми для литых проб, необходимо использование высоких давлений прессования (1200 МПа), что связано с определенными техническими трудностями. Подробные исследования метода переплава проб с целью получения из них компактных образцов, проведенные Холлером, позволили установить особенности ликвации в таких пробах, угар элементов, закономерности развития разрядов на обычных и переплавленных образцах. Из сравнения методов прессования и переплава однозначно вытекает преимущество последнего. Существенное значение имеет скорость охлаж-

дения проб после расплавления. Например, при скорости охлаждения  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  выделения сульфидов и карбидов уже настолько малы, что полученные пробы можно рассматривать как гомогенные. Однако отмечается [126], что более удобно работать со скоростями охлаждения  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ , хотя в этом случае эффект обыскривания и влияние «третьих» элементов полностью не исключается\*. При этом подробно описана плавильная установка, которая позволяет при одновременной загрузке последовательно переплавить 20 проб.

С целью исключения фракционного испарения элементов из-за местного перегрева в области анода дуга непрерывно двигается над пробой по кругу с помощью постоянного магнита, расположенного под плавильной ванночкой. Качество полученных проб исследовалось на основании оценки следующих факторов: поведение проб при разряде; ликвация элементов внутри пробы; колебания состава различных проб, взятых из одного и того же исходного материала; воспроизводимость анализа одной и той же пробы. Оказалось, что ликвация серы по высоте пробы достигает 5 %, в области  $4\pm 1$  мм разброс наименьший. При переплаве 17 проб с содержанием углерода 0,9 % средний его угар составил 0,014 %. Авторы подчеркивают, что при проведении исследований было установлено значительно меньшее рассеяние результатов измерений, чем при анализе литых проб в форме усеченного конуса. При этом также важной является область применения

---

\* Утверждение о том, что в случае переохлажденного раствора влияние «третьих» элементов должно исключаться, вызывает сомнение. Кроме этого, из работы [54] следует, что для получения переохлажденных растворов при отливке сплавов на основе железа необходимо иметь скорость на несколько порядков больше указанной.

техники плавления проб — изготовление этим методом стандартных образцов.

В настоящее время фирмой «Scot — Vac» (Англия) серийно изготавливаются плавильные автоматы, которые позволяют производить переплав 12 проб.

Известен способ приготовления стальных проб переплавом с их разбавлением электролитическим железом. При анализе низколегированных сталей степень разбавления составляла 1 : 4, а при анализе нержавеющей и жаропрочных — от 1 : 10 до 1 : 30.

Поскольку при переплаве с использованием мощной дуги в ряде случаев наблюдалось изменение концентрации некоторых элементов, например, марганца, в работах последнего времени описаны способы переплава пробы с использованием высокочастотных (до 1,2 МГц) индукционных печей при скорости центробежного вращения до 450 об/мин [135]. Это обеспечивает быстрое расплавление образцов, гарантирующее минимальные потери. Исследования методики переплава проб высоколегированных сталей и никелевых сплавов с применением различной степени разбавления (от 1 : 3 до 1 : 100) показали, что если для ряда элементов имело место хорошее соответствие между степенью разбавления и аналитическим сигналом, то для молибдена, ванадия, ниобия и вольфрама при большом разбавлении наблюдалось занижение этого отклонения.

Практика отечественных и зарубежных заводов показывает, что сочетание системы пневмопочты с подъемниками, транспортирующими пробы к квантометрам, а также соответствующими установками для быстрой подготовки пробы к анализу позволяет существенно сократить общее время от отливки пробы до поступления результатов квантометриче-

ского определения к плавильному агрегату. Это резко повышает эффективность оперативного управления технологическим процессом выплавки металла.

Автоматизированная система отбора, транспортирования и подготовки проб была разработана НИИАчерметом (рис. 62) [65]. Специальными механизмами с помощью погружных пробоотборников разового действия отбирается проба металла из сталеплавильных агрегатов и ковша и автоматической почтой доставляется в квантометрическую лабораторию. Результаты анализа с помощью дистанционной системы передают на пульт управле-

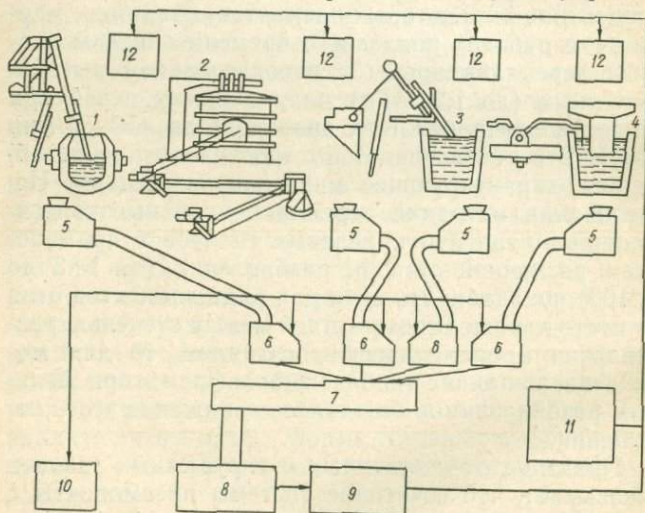


Рис. 62. Схема системы отбора, транспортирования и подготовки проб металла:

1 — конвертер; 2 — электропечь; 3 и 4 — ковш обычный и вакууматор; 5 — станция загрузки; 6 — станция разгрузки; 7 — автомат сбора и маркировки проб; 8 — автомат для обработки проб; 9 — квантометр с ЭВМ; 10 — блок управления; 11 — АСУ ТП; 12 — дисплей.

ния сталеплавильным агрегатом. В настоящее время проведены испытания пробоотборников, пневмопочты, автомата для обработки проб, системы передачи данных (системы индикации на экране телевизора СИЭТ). Для отбора пробы раскисленного металла используют металлический разъемный пробоотборник ПМ; для нераскисленного металла в пробоотборнике ПМ-Р дополнительно установлена металлическая керамика раскисления, занимающая одно (или два) боковых входных отверстия для металла, в которых запрессованы пробки из раскислителя (Al или Ti). Пробу формируют в виде овального диска размерами  $50 \times 27 \times 9$  мм со стержнем диаметром 6 мм и длиной 30 мм.

Устройство для отбора проб, а также измерения температуры металла в электропечи представляет собой консольный складывающийся механизм с пневмоприводами, вводящий штанги с пробоотборником в ванну печи через загрузочное окно, управление механизмом автоматизировано. Для отбора проб в ковше рекомендуют более простое устройство. Поступающая в приемную воронку проба падает в гидрозажим, при этом в работу включается фрезерный станок-автомат. После зажима пробы производят автоматическую настройку и обработку на заданную глубину. Длительность цикла обработки пробы мягкой стали не превышает 12—15 с. Пробы из твердой стали должны обрабатываться в горячем состоянии. Автоматическая пневмопочта обеспечивает доставку пробы, нагретой до  $800—1000$  °С.

Внедрение автоматизированной системы отбора, транспортировки и подготовки проб позволяет существенно (на 2—5 мин) сократить время для получения данных о составе металла, повысить качество анализа, улучшить условия труда сталевара.

В этом направлении обращает на себя внимание работа [65], в которой описывается применение роботов для улучшения процесса отбора и подготовки пробы для анализа.

В заключение следует отметить два направления, которые также нацелены на решение проблемы пробоотбора. Первое заключается в непосредственном непрерывном анализе расплавленного металла в металлургическом агрегате. Так, например, французской фирмой ИРСИД были проведены исследования с использованием спектрометра АРЛ 33000 и дуги постоянного тока напряжением 1 кВ, работающей в атмосфере азота. При этом было установлено незначительное расхождение в результатах анализа твердых проб и расплавленного чугуна, низколегированных и нержавеющей сталей [65]. Интересны также опыты по использованию мощного импульсного лазера в режиме модулированной добротности [124] по определению углерода, кремния и марганца в расплавленных сталях. С помощью специальной установки для подачи аргона в зону облучения была показана возможность реализации этого приема. Однако трудности вызывает учет положения уровня анализируемого металла.

Второе направление основывается на использовании аэрозольной спектрометрии без отбора проб. Суть ее состоит в том, что продукты испарения из зоны воздействия электрического разряда отсасываются для проведения анализа с помощью передвижного спектрометра.

### **§ 3. Применение системы квантометр — ЭВМ для автоматизации производства. Эффективность применения методов спектрального анализа**

Как известно, развитие аналитического контроля в промышленности в настоящее время идет по двум направлениям: автоматизация отдельных операций, приборов, аппаратуры и создание автоматизированных систем аналитического контроля (АСАК).

Аналитический контроль таких процессов, как электросталеплавильный, кислородно-конвертерный и другие, требует применения достаточно экспрессных и точных методов анализа. Кроме этого, появляется задача оптимизации обработки, движения и хранения большого количества аналитической информации для оперативного управления технологическими процессами производства металлов и сплавов. Поскольку ускорение и повышение точности анализа больших масс металла в условиях современной интенсификации металлургического производства является проблемой народнохозяйственного значения, то на ряде крупных металлургических предприятий в нашей стране и за рубежом этим вопросам уделяется большое внимание. Особое значение при этом имеет совершенствование АСАК, которая определяется совокупностью технических средств, с одной стороны, и методического, метрологического, математического и организационного обеспечения аналитической службы с другой.

Компьютеризация спектрального анализа началась в 60-е годы с применением аналоговых ЭВМ, с 1969 г. используются цифровые.

Достаточно подробно вопросы компьютеризации аналитического процесса и АСАК металлургических предприятий рассмотрены в литературе [1; 2; 41;

65], поэтому здесь будут кратко рассмотрены только основные аспекты.

Согласно имеющимся представлениям [24; 49; 51; 93; 104] функции ЭВМ в спектральном аналитическом контроле могут быть разделены на следующие пять групп: 1. Обработка первичной аналитической информации (учет фона и наложения спектральных линий, проведение качественного анализа и т. д.). 2. Вычисление состава анализируемых сплавов (построение градуировочных зависимостей, нормирование результатов к заданной сумме, получение основных уравнений связи и т. д.); 3. Выбор режима работы приборов (выдача команд в подсистемы и устройства отбора, доставки и подготовки проб, выявление дефектов в работе узлов и др.); 4. Передача и представление информации, ее хранение (проведение вспомогательных расчетов, моделирование аналитических систем и т. п.); 5. Участие в работе АСАК (управление качеством продукции, выдача рекомендаций по ведению технологического процесса, рассылка информации потребителям).

При этом обычно производится разделение функций между мини- (микро-) ЭВМ, постоянно сочлененной с прибором, и большой, установленной в вычислительном центре. Работа этих машин происходит по программам, которые составляют математическое обеспечение для конкретных групп сплавов.

Так, при анализе высоколегированных сталей с помощью прибора «Поливак Е 600» может использоваться аналоговое вычислительное устройство, состоящее из трех блоков: блока управления и программирования, суммирующего блока и блока нелинейных преобразователей. Это устройство позволяет отсчитывать концентрацию определяемого элемента по соответствующим рабочим графикам, при-

водить суммирование концентраций. Если сумма отличается от 100 % более чем на  $\pm 0,1$  %, то производится поиск коэффициента, использование которого приводит к получению полной суммы. При этом сигналы, пропорциональные усредненным значениям интенсивностей спектральных линий, переносятся в память вычислительного устройства и затем преобразуются в сигналы, пропорциональные самим концентрациям. Суммирование и пропорциональная коррекция производятся таким образом, что все элементы действуют одновременно как внутренние стандарты, осуществляя влияние, пропорциональное своей концентрации. Работа этого вычислительного устройства при анализе высоколегированных сталей основана на экспериментально установленной линейной зависимости интенсивности линии железа 187,7 нм от его содержания в интервале концентраций от 35 до 100 % с использованием уравнения:  $Fe = 20 (C + 27)$ . При этом может быть обеспечена автоматическая коррекция межэлементных влияний, усреднение результатов из трех обыскриваний, самокалибровка, а также возможность передачи данных для использования в управлении технологическим процессом.

Некоторые фирмы по желанию заказчика вместе с квантометрами поставляют совершенные ЭВМ. Так, например, в спектрометр «Спектровкак 1000» встроены следующие блоки: цифровой компьютер РДР 11/04 с емкостным накопителем на 16 К-слов; двойной флоппи-диск с накопителем на 512 К-бит; контрольный и измерительный блоки; записывающее устройство. Анализ выполняется в такой последовательности: вначале контролируются спектрометрические параметры (высокое напряжение, ток, питания, вакуум и температура); включается источник возбуждения, начинается процесс предвари-

тельного обыскривания с параметрами, установленными по программе; затем идет период интеграции при определенных параметрах; длительность разрядки всех каналов измеряется в цифровых значениях. Данные в этом устройстве обрабатываются по следующей программе: контроль соответствия рабочих параметров заданным; преобразование логарифмических значений в линейные соотношения; стандартизация; фоновая коррекция; межэлементная коррекция; процентное исчисление; выдача данных. Характерно, что указанная компьютерная система может быть использована в отдельности и независимо от квантовака для решения других задач, возникающих при автоматизации и других процессах.

Большие возможности для автоматизации анализа представляют также ЭВМ фирмы АРЛ. В зависимости от назначения, к этим машинам могут быть приданы следующие устройства: скоростной принтер на 30 знаков в секунду; принтер с перфоратором — считывателем лент на 10 знаков в секунду; массовая память с кассетами, гибким диском и магнитной лентой; блок визуализации на катодном экране. Компьютер, поставляемый к квантометру АРЛ для анализа растворов с использованием плазменного генератора с индуктивной связью (рис. 63), позволяет по установленной программе вращать дифракционную решетку с целью поочередного выбора необходимых спектральных линий анализируемых элементов и дальнейшую обработку результатов измерений.

Обычно используется уравнение связи типа

$$\lg I - \lg I_{ст} = p(\lg C - \lg C_{ст}) - q,$$

где  $C$  — концентрация определяемого элемента;  $I$  — аналитический сигнал элемента (интенсивность

спектральной линии);  $C_{ст}$  и  $I_{ст}$  — соответствующие характеристики стандарта;  $p, q$  — коэффициенты.

Влияние состава на результаты анализа учитывается с использованием следующего соотношения:

$$C_i = a_i + b_i I_i + c_i I_i^2 + \sum_{i \neq 1}^n \gamma_i C_i + \sum_{i \neq 1}^n \delta_i C_i^2,$$

где  $C_i$  — концентрация определяемого элемента;  $a_i, b_i, c_i, \gamma_i, \delta_i$  — коэффициенты, определяемые по методу множественной регрессии;  $I_i$  — интенсив-

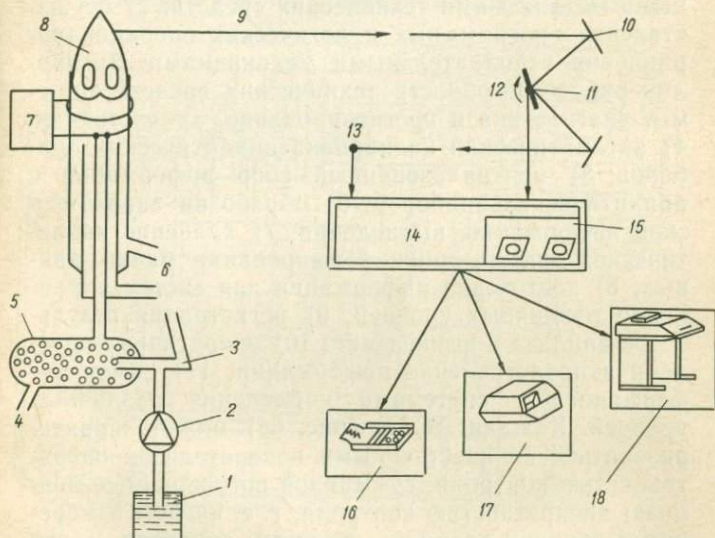


Рис. 63. Схема автоматического управления работой квантометра с источником индуктивно связанной плазмы:

1 — проба; 2 — перистальтический насос; 3 — распылитель; 4 — удаление конденсата; 5 — камера распыления; 6 — подача аргона; 7 — высокочастотный генератор; 8 — плазменный горелка; 9 — оптическая ось; 10 — зеркало; 11 — дифракционная решетка; 12 — шаговый искатель; 13 — фотоземлет; 14 — измерительная электроника, ЭВМ; 15 — внешнее запоминающее устройство; 16 — регистратор; 17 — дисплей; 18 — машинка.

ность спектральной линии элемента  $i$ ;  $C_j$  — концентрация  $j$ -элемента.

Как известно, АСАК — это специально разработанная система, включающая человека и машину и обеспечивающая достижение поставленной аналитической цели при эффективном использовании возможностей человека, автоматизированных средств анализа и ЭВМ.

Функции АСАК подробно описаны в работе [65], к ним относятся: 1) управление исполнительными механизмами технических средств; 2) осуществление программных и логических операций управления исполнительными механизмами; 3) анализ работоспособности технических средств системы, диагностика и прогнозирование их состояния; 4) автоматическая калибровка аналитических приборов; 5) централизованный сбор информации с аналитических приборов; 6) обработка аналитической информации, вычисления; 7) хранение аналитической информации, формирование банка данных; 8) подготовка информации для систем управления различных уровней; 9) регистрация результатов анализа и вычислений; 10) оперативные передачи и представление информации; 11) обмен информацией с системами управления различных уровней. Каждая АСАК (рис. 64) может характеризоваться количественными показателями: оперативностью контроля; суммарной погрешностью анализа; дискретностью контроля, т. е. числом измерений в единицу времени; объемом контроля и его производительностью; надежностью; затратами труда обслуживающего персонала.

Достаточно подробное описание особенностей применения счетно-решающей техники для оптимальной организации аналитического контроля в условиях металлургического производства делается

в работах [18; 65; 104]. При этом рассматривается, например, совместное использование трех вакуумных квантометров и рентгенофлуоресцентного спектрометра. Особое внимание обращается на необходимость обеспечения четкого аналитического контроля технологических процессов в сталеплавильном цехе, имеющем, кроме конвертеров, устройства для вакуумной обработки стали и установки непрерывной разливки стали. С этой целью потребовалось соединить в единую цепь компьютер, квантова-

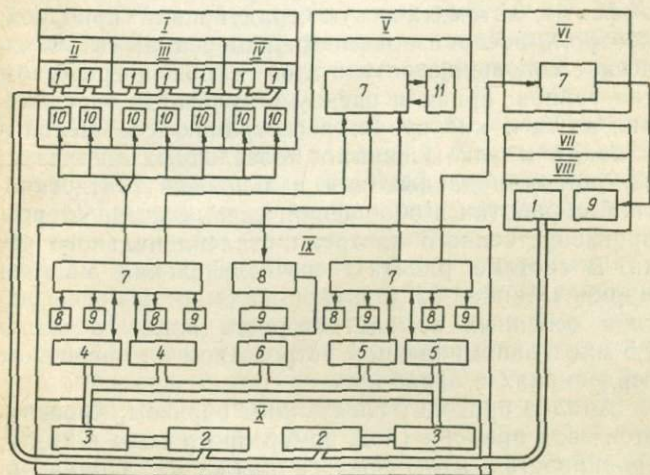


Рис. 64. Структурная схема АСАК Новолипецкого металлургического комбината:

*I* — конвертерный цех № 2; *II* — конвертеры; *III* — аргонные установки; *IV* — МНЛЗ; *V* — вычислительный центр конвертерного цеха; *VI* — вычислительный центр доменного цеха; *VII* — доменный цех № 2; *VIII* — пульт управления; *IX* — экспресс-лаборатория; *1* — устройство отбора и доставки проб; *2* — станции пневмопочты; *3* — участки подготовки проб; *4* — оптические квантометры; *5* — рентгеновские квантометры; *6* — одноэлементные экспресс-анализаторы; *7* — УВК М-6000; *8* — дисплейные модули; *9* — устройства вывода информации; *10* — тедатайп; *11* — накопители на магнитных дисках.

ки, рентгено-флуоресцентный спектрометр, а также два анализатора для определения азота и кислорода. Все это вместе обеспечивает выполнение около 120 тыс. анализов в месяц, что соответствует примерно 300 тыс. определений.

Система выполняет следующие функции: регулирование и контроль за работой спектрометров; выбор программ анализа в соответствии с маркой сплава и типом поступающих проб; оценку качества поступающих проб; подсчет концентраций элементов с учетом их влияний и поправки на матричные эффекты; автоматическую градуировку приборов; контроль воспроизводимости измерений; автоматическое сообщение результатов в цех посредством телетайпов; прием и оценку результатов определения азота и кислорода; регистрацию сообщений о плавках и заключений о проведенных анализах; запоминание данных для дальнейшей статистической обработки и обобщений; связь с компьютером производственного контроля сталеплавильного цеха. В системе работает вычислительная машина марки «Минкал-523», имеющая емкость более 500 слов основных команд, скорость подсчета около 1,5 мкс с запоминающим устройством на магнитных сердечниках и барабанах.

Анализ проходит следующим образом: проверяется ввод прибора (код, номер программы и т. д.); сравнивается измеренное напряжение заряда на опорном канале с заданной величиной и подсчитывается соответствующий коэффициент; проводится опрос измерительных каналов; нормируются измеренные величины с учетом поправочных коэффициентов. Далее следуют корректировка калибровки; превращение скорректированных измерений в концентрации с помощью соответствующих таблиц; выполнение поправок на влияние «третьих» элементов;

выполнение поправки для специальных случаев (пробы в виде прессовок из стружки, вторичные пробы и т. д.); проверка воспроизводимости после второго обыскривания перед усреднением (при превышении допуска следует команда о необходимости третьего обыскривания). После этого записываются результаты единичного обыскривания на телетайпе и на телетайпе средних значений; запускается основная программа для приема, запоминания на магнитной ленте и передача далее готовых результатов анализа; переносятся результаты в буфер телетайпа и в буфер готовых проб (А-, В-, и Д-проба); выдается информация в виде протокола, упорядоченного по плавильным агрегатам и по порядку поступления проб.

Обычно контроль качества пробы включает определение содержания алюминия и времени интегрирования, зависящего от общей композиции сплавов. Однако в случае воспроизводимых результатов на плохих пробах появляется опасность неверного вывода, этот признак недостаточно чувствителен, а информация в ходе анализа поступает слишком поздно. Поэтому применяется схема контроля, идея которой состоит в делении времени предварительного обыскривания на три периода. Вначале предварительно обыскривание ведется при увеличенной до 50 мкФ емкости конденсаторов в течение 2 с, в следующие 4 с интегрируется величина заряда канала железа. Полученное значение сравнивается с заданным для канала железа, причем предварительное обыскривание продолжается еще 1 с. Если измеренная величина совпадает с заданной, то анализ автоматически продолжается с уменьшением емкости конденсаторов до 15 мкФ, в противном случае — немедленно прекращается.

В настоящее время внедрение фотоэлектриче-

ских приборов приносит существенный экономический эффект и значительно сокращает длительность плавок, экономятся дорогостоящие ферросплавы и лигатуры, уменьшается стоимость самого анализа, сокращается штат аналитиков и т. д. Уже первые этапы внедрения квантометров в промышленность (пятидесятые годы) показали, что при достаточной организации их работы прибор полностью окупается за 2—3 года.

В настоящее время, учитывая масштабы металлургического производства и его интенсификацию, а также производство большого ассортимента весьма сложнелегированных и дорогостоящих сплавов, экономическая эффективность применения квантометров существенно возрастает.

В ряде работ сообщается об экономической эффективности применения квантометрического анализа на предприятиях металлургической и машиностроительной промышленности. Так, в работе [65] приведена подробная схема расчета экономической эффективности и показано, что применение двух квантометров на металлургическом заводе дает экономический эффект 200—400 тыс. р. в год при выплавке углеродистых и низколегированных сталей и еще большую — в случае высоколегированных.

Имеется информация [41] о том, что на одной из итальянских металлургических фирм сокращение времени единичного спектрального анализа всего на 1 мин позволило получить годовую прибыль в 750 тыс. долларов, а запуск четырех квантометров окупился за 6 мес. Значительный интерес представляет сообщение о том, что применение передвижного прибора типа «Спектрomobil» для рассортировки продукции на складах сокращает стоимость анализа в 20 раз.

## § 1. Общие положения

**В**опросам оценки точности измерений при анализе вещества, способам использования различных приемов обработки экспериментальных данных в разных аналитических ситуациях посвящено большое число работ [3; 36; 38; 47; 57; 58]. Многие из них не просто сопоставить, поскольку не всегда соблюдается однотипность в терминологии. Так, например, некоторые авторы предпочитают вообще не использовать понятие «точность», поскольку оно встречается иногда в смысле точности способа, иногда — правильности. Необходимо отметить, что определенный интерес представляют следующие формулировки погрешностей [57]: 1. Случайная погрешность может принимать случайные значения, обычно известны только числовые характеристики закона распределения погрешности измерения. 2. Систематическая погрешность является либо постоянной, либо изменяется по определенному закону во времени от порядкового номера измерений или от какой-либо независимой переменной. 3. Грубая погрешность (промах) — особо большая случайная ошибка, превосходящая определенные пределы; она вызывается просчетом оператора, неисправностью средств измерения и т. д.

Случайные погрешности приводят к неточности результата анализа, систематические делают неверным сам анализ. Их появление объясняется разными причинами. Большинство исследуемых веществ надо рассматривать как неоднородные, поэтому отдельные небольшие части пробы имеют различаю-

щийся состав, из-за чего результаты анализа также будут иметь случайные отклонения. Вследствие неправильного одностороннего отбора проб может быть отдано предпочтение отдельной составной части, что повлечет за собой систематическое изменение состава пробы.

Все необходимые для анализа величины можно установить только с ограниченной точностью. Это определяется использованным методом измерений, величиной, подлежащей измерению, а часто и субъективными влияниями. Если исключить влияние неправильно отрегулированных измерительных приборов, то ошибки измерений проявляются в основном в форме случайных отклонений.

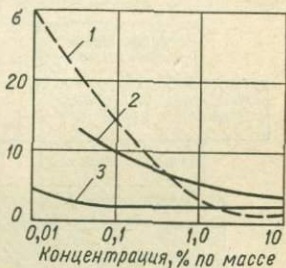
При применении химико-спектральных методов или анализа с применением индуктивно-связанной плазмы исследуемые пробы подвергаются химической обработке и продукты реакции характеризуют по массе. Все эти реакции следует считать равновесными процессами, при которых равновесие стремятся сдвинуть как можно дальше в направлении получения продуктов реакции. Несмотря на это, в ходе реакций появляются как случайные погрешности (например, изменение растворимости вследствие различных концентраций средней пробы), так и систематические (например, явление соосаждения). Задача состоит в выборе реакций, наиболее пригодных для соответствующей цели.

При обработке экспериментальных данных в случае применения методов с использованием линейных градуировочных кривых часто возникают вопросы проведения сравнительной оценки параметров этих кривых, которые решают методом наименьших квадратов или с помощью регрессионного анализа.

В. В. Налимов [57] показал, как при помощи ре-

грессионного анализа можно проводить целый ряд операций: проверку гипотезы линейности градуировочных графиков; сравнение параметров градуировочных графиков с теоретически ожидаемыми значениями; сравнение двух градуировочных графиков; проверку гипотезы о параллельном смещении градуировочных графиков; оценку результатов анализа, полученных с помощью градуировочного графика. Результаты сравнительной оценки погрешностей химического, фотографического и фотоэлектрического методов анализа, проведенные для алюминиевых сплавов, позволили установить следующее. При малых концентрациях наибольшая погрешность присуща методам химического анализа, для фотографических методов она снижается и,

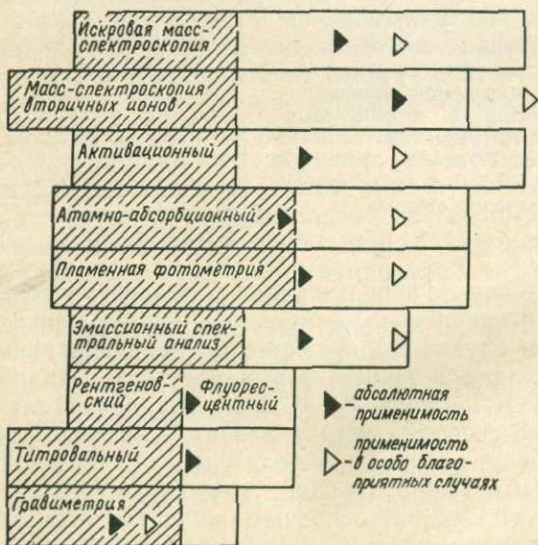
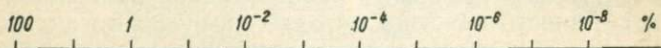
Рис. 65. Изменение величины случайной погрешности в зависимости от определяемой концентрации элементов в алюминиевых сплавах с применением химического (1), спектрального фотографического (2) и фотоэлектрического (3) методов анализа.



наконец, в случае использования фотоэлектрических методов погрешность наименьшая. Кроме этого, в последнем случае она существенно меньше зависит от определяемой концентрации (рис. 65). Анализ данных ГОСТ 18895—81 «Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа» показывает зависимость погрешности определений от интервала определяемых концентраций углерода и серы.

Как известно [53], основными задачами метрологического обеспечения на промышленном предприя-

тии в соответствии с ГОСТ 1.25—76 являются: 1) анализ состояния измерений; разработка на его основе и осуществление мероприятий по совершенствованию метрологического обеспечения, участие в разработке и выполнении заданий, предусмотренных комплексными программами метрологического обеспечения отрасли; 2) установление рациональной номенклатуры измеряемых параметров и оптимальных норм точности измерений; 3) проведение работ по созданию и внедрению современных методик выполнения измерений и средств измерений, испытаний и контроля, по установлению рациональной



а

номенклатуры применяемых средств измерений и поверочной аппаратуры; 4) внедрение государственных и отраслевых стандартов, разработка и внедрение стандартов предприятия, регламентирующих нормы точности измерений, методик выполнения измерений и других положений метрологического обеспечения разработки и т. д. Так, например, ГОСТ 18895—51 регламентирует не только допускаемые расхождения при спектральном анализе сталей, но и контроль стабильности его результатов, а также их воспроизводимости и правильности (табл. 4).

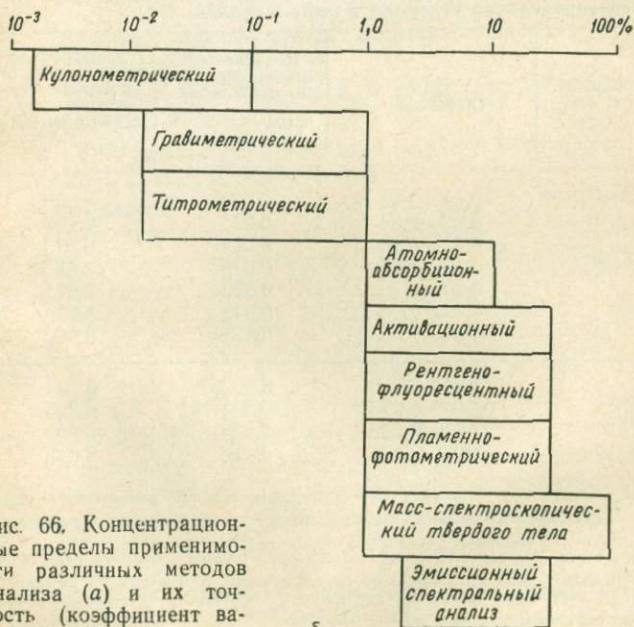


Рис. 66. Концентрационные пределы применимости различных методов анализа (а) и их точность (коэффициент вариации) (б) [33].

б

В настоящее время методы спектрального анализа широко применяются при определении как низких, так и высоких концентраций элементов в сплавах. Рис. 66, а примерно характеризует области применения эмиссионного спектрального анализа в сравнении с рядом других методов анализа [33; 59]. Что касается его точности, то он успешно конкурирует со многими методами (рис. 66, б).

При оценке конкретных методик имеет значение то обстоятельство, что иногда использование отдельных линий сравнения или неразложенного излучения может заметным образом сказываться на

#### 4. Допускаемые расхождения в результатах квантометрического определения углерода и серы в сталях

Определяемый элемент	Концентрации, %	Допускаемое расхождение трех параллельных* измерений $d_{сх}$ , %	Допускаемое расхождение результатов первичного и повторного анализов** $d_{р}$ , %
Углерод	0,01—0,02	0,004	0,005
	0,02—0,04	0,07	0,009
	0,04—0,10	0,010	0,013
	0,10—0,20	0,015	0,020
	0,20—0,40	0,020	0,025
	0,40—0,80	0,040	0,050
	0,80—2,00	0,050	0,060
Сера	0,004—0,010	0,0025	0,003
	0,010—0,025	0,004	0,005
	0,025—0,050	0,006	0,008
	0,050—0,10	0,010	0,013

\*  $d_{сх} = 3,31 \sigma_{сх}$  — допускаемое для доверительной вероятности (0,95) расхождение параллельных измерений;  $\sigma_{сх}$  — генеральное среднее квадратичное отклонение, характеризующее сходимость измерений.

\*\*  $d_{р} = 2,77 \sigma_{р}$  — допускаемое для доверительной вероятности (0,95) расхождение между результатами первичного и повторного анализов;  $\sigma_{р}$  — генеральное среднее квадратичное отклонение, характеризующее воспроизводимость результатов измерений.

воспроизводимости измерений, а также величине систематических погрешностей, обусловленных влиянием «третьих» элементов и структуры.

Ниже излагаются некоторые методики фотографического и фотоэлектрического анализа металлов и сплавов\*.

В целях более компактного изложения этого материала описание методик производится по следующей схеме: элемент, пределы определяемых концентраций, длины волн, спектральный прибор, тип источника возбуждения, его параметры, особенности включения пробы, подставной электрод и пр.

## § 2. Фотографические методики анализа

*Литейный, перепельный и легированный чугун (УкрНИИмет)*

1. Si 2,0 — 2,5 %; 251,6 — 251,8 нм; Mn 0,3 — 2,5 %; 293,9 — 292,7 нм.

ИСП-28 (ИСП-30): высоковольтная искра (ИГ-3, ИВС-23);  $C=0,02$  мкФ,  $L=0$ .

Подставной электрод — медный стержень  $\varnothing$  6 мм заточен на усеченный конус  $\varnothing$  1,2—2,0 мм; аналитический промежуток 2 мм, обыскривание 60 с, фотопластинки — тип I.

2. Mn 0,4 — 1,5 %; 293,3 — 292,7 нм; Si 1,0 — 3,2 %; 251,6 — 251,8 нм; Cr 0,1 — 2,3 %; 267,7 — 268,9 нм; Ni 0,3 — 1,4 %; 341,5 — 341,3 нм.

ИСП-28 (ИСП-30): высоковольтная искра (ИГ-3, ИВС-23);  $C=0,02$  мкФ,  $L=0,05$  мГ.

Подставной электрод — медный стержень  $\varnothing$  6 мм заточен на усеченный конус  $\varnothing$  1 мм, аналитический промежуток 2 мм, обыскривание 60 с, фотопластинки — тип I.

\* Методики советских организаций и зарубежных фирм даются с соответствующими ссылками.

*Углеродистые и малолегированные стали (Украинмет)*

3. С 0,1 — 1,0 %; 229,1 — 229,8 нм.

ИСП-28 (ИСП-30): высоковольтная искра (ИГ-3, ИВС-23);  $C=0,02$  мкФ,  $L=0$ .

Подставной электрод — медный стержень  $\varnothing 6$  мм заточен на полусферу; аналитический промежуток 0,8—1,0 мм, обжиг — 40 с, фотопластинки — тип III.

4. Р 0,012 — 0,07 %; 214,9 — 215,0 нм.

ИСП-28 (ИСП-30): дуга переменного тока ДГ-1 (ДГ-2); 8—10 А.

Подставной электрод — графитовый стержень  $\varnothing 6$  мм заточен на полусферу; аналитический промежуток 2,5, обжиг — 5 с, фотопластинки — тип III.

5. As 0,04 — 0,2 %; 234,9 — 235,0 нм; 228,8 — 229,1 нм.

ИСП-28 (ИСП-30): дуга переменного тока (ДГ-1, ДГ-2); 6 А; подставной электрод — медный стержень  $\varnothing 6$  мм заточен на острие.

Аналитический промежуток 2 мм, без обжига, фотопластинки — тип III.

6. Si 0,05—1,1 %; 251,6—251,8 нм; Mn 0,1—1,0 %; 293,9—251,8 нм; Cr 0,2—1,4 %; 267,7—268,9 нм; Ni 1,1—3,3 %; 341,5—339,9 нм.

ИСП-28 (ИСП-30): дуга переменного тока (ДГ-2); 3,5 А.

Подставной электрод — медный стержень  $\varnothing 6$  мм заточен на полусферу; аналитический промежуток 2 мм, обжиг — 10 с, фотопластинки — тип I.

7. Al 0,005—0,3%; 396,2—394,1 нм; Ti 0,001—0,2 %; 334,9—336,7 нм. V 0,002—0,2 %; 318,6—318,5 нм. Ca 0,05—0,1 %; 393,4—395,7 нм; Mg 0,01—0,1 %; 280,3—280,5 нм.

ИСП-28 (ИСП-30): дуга переменного тока (ДГ-2); 12 А; подставной электрод — графитовый стержень  $\varnothing 6$  мм заточен на усеченный конус  $\varnothing 2$  мм, аналитический промежуток 2 мм, обжиг 5 с, фотопластинки — тип I.

*Конструкционные и нержавеющие стали (УкрНИИмет)*

8. Mn 0,4—2,0 %; 293,3—293,7 нм. Si 0,1—1,3 %; 288,2—288,1 нм; Cr 0,15—2,0 %; 267,7—268,9 нм; Ni 0,1—1,5 %; 341,5—341,3 нм; Mo 0,15—0,8 %; 281,6—282,0 нм; W 0,4—2,9 %; 330,1—329,9 нм; V 0,15—0,8 %; 311,1—308,4 нм; Cu 0,15—0,6 %; 327,4—328,7 нм.

ИСП-28 (ИСП-30): высоковольтная искра (ИГ-3, ИВС-23);  $C=0,01$  мкФ,  $L=0,01$  мГ.

Подставной электрод — графитовый стержень  $\varnothing 6$  мм заточен на усеченный конус  $\varnothing 1$  мм; аналитический промежуток 2 мм, обыскривание 60 с, фотопластинки — тип I.

9. Mn 0,3—2,0 %; 293,3—293,7 нм; Si 0,5—1,2 %; 250,7—260,8 нм; Cr 11,1—21,2 %; 279,2—279,4 нм; Ni 6,7—13,2 %; 341,6—241,8 нм; Ti 0,1—0,8 %; 338,4—340,7 нм.

ИСП-28 (ИСП-30): высоковольтная искра (ИГ-3, ИВС-23);  $C=0,01$  мкФ,  $L=0,05$  мГ.

Подставной электрод — графитовый стержень  $\varnothing 6$  мм заточен на усеченный конус,  $\varnothing 1$  мм; аналитический промежуток 2,5 мм, обыскривание 60 с, фотопластинки — тип I.

*Никель (ГОСТ 6012—78)*

10. Cd 0,0001—0,005 %; 326,1 нм; Zn 0,0003—0,01 %; 334,5 нм; Cu 0,0005—0,2 %; 324,7—329,6 нм. Pb 0,0001—0,01 %; 283,3 нм; Sn 0,0001—0,01 %; 283,9 нм; Sb 0,0003—0,01; 287,8—283,2 нм; Fe 0,001—0,03 %; 248,3 нм; Co 0,001—0,3 %; 240,7 нм; Si 0,0005—0,2 %; 251,6—242,9 нм; Mg 0,0005—

0,2 %; 279,6 нм; Mn 0,0005—0,2 %; 279,5—287,6 нм; Вi 0,0001—0,005 %; 306,8—311,7 нм; As 0,0003—0,01 %; 235,0—234,1 нм; Al 0,0005—0,01 %; 309,3—312,5 нм.

Спектрографы кварцевые или дифракционные средней или большой дисперсии. Можно использовать оптические квантометры. Генератор УГЭ-4 или другой источник дуги постоянного тока, 10 А.

Подставной электрод — графитовый стержень, без обжига, интегрирование — 40 с.

#### *Лазерно-спектральные методики*

*Переделные, литейные и легированные чугуны  
(Донецкий университет и ДонНИИчермет)*

Mn 0,1—1,5 %; 293,3—292,7 нм; Si 1,4—3,2 %; 250,7—250,8 нм; Cr 0,1—2,3 %; 267,7—268,9 нм; Ni 0,3—1,4 %; 305,1—305,5 нм.

#### *Углеродистые и малолегированные стали*

*(Донецкий университет и ДонНИИчермет)*

Mn 0,2—0,7 %; 293,3—292,7 нм; Si 0,1—0,4 %; 288,2—288,1 нм; Cr 0,2—0,9 %; 267,7—305,5 нм; Ni 0,04—0,4 %; 305,1—305,5 нм; Al 0,2—0,7 %; 308,2—308,4 нм.

#### *Быстрорежущие стали*

*(Донецкий университет и ДонНИИчермет)*

Mn 0,2—0,6 %; 293,3—292,6 нм; Si 0,2—0,5 %; 288,2—288,1 нм; Cr 3,0—6,0 %; 279,2—279,4 нм; Ni 0,1—0,5 %; 305,1—305,5 нм; V 0,8—1,5 %; 305,6—305,5 нм; W 4,0—21,0 %; 239,7—239,6 нм.

#### *Высоколегированные и жаропрочные стали*

*(Донецкий университет и ДонНИИчермет)*

Mn 0,3—1,2 %; 293,3—292,6 нм; Si 0,3—1,2 %; 288,2—288,1 нм; Cr 3,8—14,0 %; 279,2—279,4 нм; Ni 16,0—25,0 %; 241,6—241,8 нм; Al 0,3—1,2 %; 308,2—308,3 нм; Ti 1,0—4,2 %; 336,1—339,9 нм.

Установки ЛМА-1 (ЛМА-10) со спектрографом ПГС-2 или ИСП-30. Лазерные импульсы получают при  $U=2000$  В и емкости накопителя энергии 508 мкФ.

Подставные электроды — графитовые стержни  $\varnothing 6$  мм, заточенные на острие под углом  $10^\circ$ ; расстояние между электродами — 1 мм. Довозбуждение:  $U=2700$  В,  $C=2$  мкФ,  $L=60$  мкГ. Фотопластинки — тип II. Для получения нормальных почернений используют два—пять лазерных импульсов (в зависимости от типа сплавов и интервала определяемых концентраций) со свежих поверхностей проб, спектры которых регистрируют на одно место фотопластинки. Локальность лазерного поражения 30—50 мкм.

### § 3. Фотоэлектрические методики анализа

#### *Передельный чугун (ЦНИИЧМ)*

1. С 2,1—4,0 %; 193,1 нм; S 0,02—0,2 %; 180,7 нм; P 0,01—0,3 %; 178,3 нм; Si 0,3—1,5 %; 251,6 нм; Mn 0,8—2,0 %; 293,3 нм; Fe 271,4 нм.

ДФС-31: а) низковольтная искра ( $U=1000$  В;  $C=40$  мкФ;  $L=60$  мкГн;  $R=3$  Ом); б) проба-катод; подставной электрод — серебряный стержень  $\varnothing 6$  мм заточен на конус  $90^\circ$ ; межэлектродное расстояние 5 мм; в) продувка аргоном 2 л/мин; обсыкивание 10—20 с; интегрирование 15—20 с.

*Углеродистые и среднелегированные стали (ГОСТ 18895—81).*

2. С 0,01—2,00 %; S 0,004—0,10 %; P 0,004—0,15 %; Si 0,01—2,50 %; Mn 0,05—2,20 %; Cr 0,01—4,00 %; Ni 0,01—4,40 %; Cu 0,01—1,00 %; Al 0,005—1,0 %; As 0,005—0,2 %; Mo 0,01—4,0 %; W 0,02—4,0 %; V 0,01—2,00 %; Ti 0,005—1,00 %; Nb 0,02—1,50 %; B 0,001—0,10 %.

Для анализа сталей используются воздушные фотоэлектрические установки ДФС-10М, генератор ГЭУ-1; МФС-4 и МФС-5, генератор АРКУС; ДФС-36, генератор УГЭ-4 и спектрометры ФЭС-1 и ФСПА-У, генераторы ГЭУ-1 и ИВС-28. Дуга переменного тока. Режимы генератора УГЭ-4 следующие: дуга постоянного тока 1,5—20 А; дуга переменного тока различной скважности и полярности 1,5—20 А; низковольтная искра 250—300 В, высоковольтная — 7500—15 000 В; импульсный разряд большой мощности.

Контролируемые параметры выбираются в пределах следующих значений: напряжение 220 В; частота 50 Гц; сила тока 1,5—5 А; аналитический; промежуток 1,5—2 мм; ширина выходных щелей 0,05 и 0,10 мм (для ДФС-10М и ДФС-36), 0,04, 0,075, 0,10 (для МФС-4 и МФС-5), 0,02—0,04 (для ФЭС-1 и ФСПА-У); время обжига 5—10 с; время экспозиции 20—30 с. В качестве электродов используются медные прутки  $\varnothing$  6 мм и угольные стержни марки С-3. Стержни затачивают на полусферу с радиусом кривизны 3—4 мм либо на усеченный конус под углом 45—90° диаметром площадки 1,5—2 мм.

Данные по вакуумным фотоэлектрическим установкам приведены в табл. 5\*.

*Углеродистые и среднелегированные стали (АРЛ)*

З. Р 0,001—0,15 %; 177,5 нм; S 0,001—0,10 %; 180,7 нм; С 0,003—2,2 %; 193,1 нм; Ni 0,01—3,0 %; 231,6 нм; Si 0,01—1,0 %; 251,6 нм; Cr 0,01—3,5 %; 267,7 нм; Mo 0,01—1,0 %; 277,5 нм; Mn 0,01—1,5 %; 293,3 нм; Cu 0,01—1,0 %; 327,4 нм; Fe—271,4 нм.

АРЛ: а) низковольтная искра:  $U=960$  В;  $C=10$  мкФ;  $L=50$  мкГн;  $R=5$  Ом; б) проба-катод;

\* Аналитические пары линий для различных интервалов концентрации приведены в ГОСТ 18895—81.

5. Данные для анализа сталей с использованием вакуумных фотоэлектрических установок

Контролируемый параметр *	ДФС-41 Генератор ИВС-2 Высоковольтная искра	АРЛ 31000			«Поли- вак Е 600»
		Генератор «Поли- сурс»		Генератор «Минисурс II» Низко- вольтная дуга	Генератор 139 Низково- льтная дуга
		Высоко- вольтная искра	Низко- вольтная искра		
Напряжение, В	650	15 000	600—1000	500 и 800	500
Емкость, мкФ	8—24	$7,5 \cdot 10^{-3}$	15	10	10—20
Индуктивность, мкГн	10—500	0; 3600	50; 360	20	60; 560
Частота, Гц	50 и 150	100	50	50; 100	50
Сопротивление, Ом	0,1—16,9	—	0,2; 18,0	0; 2,2	0,1; 3,0
Ширина выходных щелей, мм	0,04; 0,075; 0,10		0,038; 0,05; 0,075		
Время обжига, с	7—20	10	20	20	20
Время экспозиций, с	7—20	10	20	10; 20	10; 20

\* Значения остальных параметров следующие: время продувки камеры аргоном 10—15 с; аналитический промежуток 5 мм; продувка камеры аргоном 4—6 л/мин. В качестве электродов применяют серебряные, медные и вольфрамовые прутки  $\varnothing$  5—6 мм. Их затачивают на конус 90°. Вольфрамовую проволоку  $\varnothing$  1—2 мм затачивают на плоскость.

подставной электрод — серебряный стержень  $\varnothing$  6 мм; межэлектродное расстояние 3 мм; в) обыскривание в аргоне.

*Нержавеющие стали (ЦНИИЧМ)*

4. С 0,03—0,5 %; 193,1 нм; S 0,005—0,2 %; 180,7 нм; P 0,005—0,2 %; 177,5 нм; Mn 0,01—2,5 %; 192,1 нм; Si 0,005—2,0 %; 212,4 нм; Ni 5,0—30,0 %; 218,6 нм; Cr 5,0—30,0 %; 200,3 нм; Cu 0,01—2,0 %;

224,2 нм; Ti 0,005—1,0 %; 190,8 нм; Al 0,002—0,5 %; 186,3 нм; V 0,01—1,5 %; 214,0 нм; Mo 0,02—2,0 %; 202,0 нм; Fe—187,8 нм.

АРЛ 29500: а) низковольтная искра:  $C=50$  мкФ;  $L=50$  мкГн;  $R=3$  Ом;  $h=100$  Гц; б) проба-катод; подставной электрод — серебряный стержень  $\varnothing 6$  мм заточен на конус  $90^\circ$ ; межэлектродное расстояние 5 мм; в) обыскривание 20 с; интегрирование 10 с; обыскривание в аргоне.

#### *Сложнолегированные стали (АРЛ)*

5. Ni 0,01—5,0 %; 231,6 нм; Ni 5,0—20,0 %; 225,4 нм; Si 0,01—2,0 %; 251,6 нм; Co 0,005—0,5 %; 345,4 нм; Co 0,1—10,0 %; 258,0 нм; Cr 0,05—5,0 %; 267,7 нм; Cr 5,0—25,0 %; 286,3 нм; Mg 0,005—1,0 %; 279,1 нм; Al 0,005—1,0 %; 396,5 нм; Al 0,05—2,0 %; 309,3 нм; Mn 0,2—2,0 %; 293,3 нм; Mn 1,0—1,5 %; 348,9 нм; V 0,005—0,5 %; 437,9 нм; V 0,05—10,0 %; 326,8 нм; W 0,005—5,0 %; 400,9 нм; Mo 0,005—2,0 %; 317,0 нм; Pb 0,001—0,1 %; 283,3 нм; Nb 0,01—2,0 %; 319,5 нм; Ti 0,01—2,0 %; 324,2 нм; Sn 0,005—0,5 %; 326,2 нм; Cu 0,005—5,0 %; 327,4 нм; Ta 0,001—0,5 %; 331,1 нм; Fe—440,5 нм.

АРЛ: а) низковольтная искра:  $U=900$  В;  $C=5$  мкФ;  $L=360$  мкГн;  $R=50$  Ом; б) проба-анод; межэлектродное расстояние 3 мм; обыскривание 20 с.

#### *Жаропрочные никелевые сплавы (АРЛ)*

6. Si 0,2—1,0 %; 251,6 нм; Cr 15,0—25,0 %; 286,3 нм; Al 0,5—1,5 %; 396,5 нм; B 0,003—0,03 %; 249,7 нм; Fe 0,5—2,5 %; 259,9 нм; Mn 0,2—1,0 %; 293,3 нм; Ti 1,0—5,0 %; 324,2 нм; Cu 0,03—0,3 %; 327,4 нм; Ni 243,8 нм.

АРЛ: а) низковольтная искра:  $U=900$  В;  $C=5$  мкФ;  $L=360$  мкГн;  $R=50$  Ом; б) проба-катод;

межэлектродное расстояние 3 мм; в) обыскривание 20 с.

*Жаропрочные никелевые сплавы (АРЛ)*

7. Si 0,1—1,0 %; 251,6 нм; Mn 0,1—0,9 %; 293,3 нм; W 2,0—10,0 %; 400,8 нм; Al 3,0—7,0 %; 396,1 нм; Mo 3,0—7,0 %; 317,0 нм; Ti 1,0—4,0 %; 324,2 нм; Cr 8,0—18,0 %; 425,4 нм; Co 3,0—7,0 %; 345,3 нм; Fe 0,6—2,2 %; 440,4 нм; Ni—341,4 нм.

АРЛ: а) низковольтная искра:  $U=250$  В;  $C=10$  мкФ;  $L=50$  мкГн;  $R=5$  Ом; б) проба-анод; подставной электрод — графитовый стержень  $\varnothing 6$  мм заточен на усеченный конус; межэлектродное расстояние 1,5 мм; в) обыскривание 20 с.

*Титановые сплавы (АРЛ)*

8. Cr 0,5—7,0 %; 267,7 нм; Al 0,5—5,0; 309,3 нм; V 1,0—6,0 %; 327,8 нм; Fe 0,1—2,0 %; 259,9 нм; Si 0,05—2,0 %; 288,2 нм; Mn 0,5—5,0 %; 293,3 нм; Mo 0,5—4,0 %; 317,0 нм; Ti—324,2 нм;

АРЛ: а) высоковольтная искра;  $U=15\ 000$  В;  $C=0,007$  мкФ;  $L=360$  мкГн; б) проба-анод; межэлектродное расстояние 3 мм; в) обыскривание 20 с.

*Цинк*

9. Cu  $3 \cdot 10^{-4}$ — $10^{-2}$  %; 324,7 нм; Pb  $4 \cdot 10^{-3}$ — $7 \cdot 10^{-2}$  %; 405,7 нм; Fe  $7 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-2}$  %; 372,0 нм; Cd  $8 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-2}$  %; 508,5 нм; Sn  $1,3 \cdot 10^{-4}$ — $3 \times 10^{-3}$  %; 317,5 нм; Zn; 334,5 нм.

ДФС-10: а) дуга  $U=220$  В; ток 8 А; б) проба-анод; подставной электрод — цинковый стержень  $\varnothing 8$ —10 мм заточен «на крышу»; межэлектродное расстояние 1,8 мм; в) интегрирование 80 с.

*Кадмий*

10. Cu  $1,6 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$  %; 324,7 нм; Pb  $1,3 \times 10^{-2}$ — $2,3 \cdot 10^{-1}$  %; 405,7 нм; Ti  $1,6 \cdot 10^{-3}$ — $1,6 \times 10^{-2}$  %; 377,5 нм; Zn  $8 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$  %; 334,5 нм; Cd; 508,5 нм.

ДФС-10: а) дуга  $U=220$  В; ток 3 А, фаза поджиг  $60^\circ$ , деление числа импульсов 1:2; б) подставной электрод — кадмиевый стержень  $\varnothing 8-10$  мм заточен на «крышу», межэлектродное расстояние 1,5 мм; в) интегрирование 60 с.

*Оловянные бронзы (ВНИИПВторцветмет)*

11. Ni 0,5—2,5 %; 231,6 нм; Pb 3,0—6,7 %; 283,3 нм; Sn 2,0—6,8 %; 284,0 нм; Fe 0,15—0,40 %; 273,8 нм; Mn 0,05—0,10 %; 293,9 нм; Zn 4,0—12,0 %; 334,5 нм; Pb 0,02—0,10 %; 253,5 нм; Cu—296,1 нм.

АРЛ 31000: а) низковольтная искра  $U=760$  В;  $C=2$  мкФ;  $L=360$  мкГн;  $R=2,5$  Ом; б) проба-анод; подставной электрод-графитовый стержень  $\varnothing 6$  мм, заточен на конус или полусферу; межэлектродное расстояние 3 мм; в) воздушный штатив; продувка аргоном; обжиг — 30 с; интегрирование 10—20 с.

*Свинцовистые латуни (ВНИИПВторцветмет)*

12. Ni 0,5—2,5 %; 231,6 нм; Pb 3,0—6,7 %; 283,3 нм; Sn 2,0—6,0 %; 284,0 нм; Fe 0,15—0,40 %; 273,8 нм; Mn 0,05—0,10 %; 293,9 нм; Zn 4,0—12,0 %; 334,5 нм; Pb 0,02—0,10 %; 253,5 нм; Cu 296,1 нм.

АРЛ: а) высоковольтная искра:  $U=15\ 000$  В;  $C=0,01$  мкФ;  $L=360$  мкГн;  $R=2,5$  Ом; б) подставной электрод — графитовый стержень  $\varnothing 6$  мм заточен на конус или полусферу; межэлектродное расстояние 3 мм; в) воздушный штатив; продувка аргоном; обжиг 30 с; интегрирование 10—20 с.

*Антифрикционные сплавы (АРЛ)*

13. Cu 3,0—12,0 %; 296,1 нм; Pb 8,0—40,0 %; 287,3 нм; Pb 65,0—88,0 %; 287,3 нм; Sn 5,0—20,0 %; 284,0 нм; Fe 0,05—0,25 %; 273,9 нм; Sb 7,5—20,0 %; 206,8 нм.

АРЛ 31000: а) низковольтная искра:  $U=900$  В;  $C=2$  мкФ;  $L=360$  мкГн;  $R=2$  Ом;  $h=50$  Гц; б)

проба-анод; подставной электрод-графитовый стержень заточен на конус  $20^\circ$ ; межэлектродное расстояние 3 мм; в) воздушный штатив; продувка аргоном.

*Алюминиевые сплавы (АРЛ)*

14. Si 0,1—1,0 %; 251,6 нм; Mg 0,5—5,0 %; 279,1 нм; Be 0,001—0,01 %; 313,0 нм; Cr 0,05—0,5 %; 425,4 нм; Zn 2,0—12,0 %; 481,0 нм; Fe 0,05—1,0 %; 259,9 нм; Mn 0,1—1,0 %; 293,3 нм; Ti 0,02—0,2 %; 324,2 нм; Cu 0,5—4,0 %; 327,4 нм; Al; 256,8.

АРЛ: а) высоковольтная искра  $U=15\,000$  В;  $C=0,007$  мкФ;  $L=360$  мкГн; б) проба-анод; межэлектродное расстояние 3 мм; в) обыскривание 20 с.

*Алюминиевые сплавы (АРЛ)*

15. Si 0,01—0,8 %; 288,2 нм; Si 2,0—13,0 %; 390,6 нм; Cu 0,05—0,8 %; 510,6 нм; Ti 0,1—0,9 %; 337,3 нм; Mn 0,01—0,5 %; 259,4 нм; Mn 0,4—1,3 %; 346,0 нм; Mg 0,001—0,1 %; 285,2 нм; Mg 0,1—1,0 %; 518,3 нм; 1,0—30,0 %; 552,8 нм; Zn 0,01—0,5 %; 334,5 нм; Te 0,05—1,5 %; 239,6 нм; Ni 0,7—10,0 %; 231,6 нм; Al; 256,8 нм.

АРЛ: а) высоковольтная искра  $U=15\,000$  В;  $C=0,007$  мкФ;  $L=720$  мкГн; б) подставной электрод — графитовый стержень  $\varnothing 6$  мм заточен на полусферу; межэлектродное расстояние 3 мм.

*Магниевые сплавы (АРЛ)*

16. Si 0,01—0,3 %; 251,6 нм; Zn 0,2—2,0 %; 481,0 нм; Al 3,0—12,0 %; 256,8 нм; Fe 0,01—0,1 %; 259,9 нм; Mn 0,1—0,5 %; 293,3 нм; Cu 0,05—0,5 %; 327,4 нм; Mg; 552,8 нм;

АРЛ: а) высоковольтная искра  $U=15\,000$  В;  $C=0,007$  мкФ;  $L=360$  мкГн; б) проба-анод; межэлектродное расстояние 3 мм; в) обыскривание 20 с.

*Магниевые сплавы*

17. Al 1,0—12,0 %; 396,1 нм; 1,0—5,0 %; 309,3 нм; 4,0—12,0 %; 308,2 нм; 0,05—12,0 %; 256,8 нм; Be 0,001—0,01 %; 313,0 нм; Fe 0,01—

0,1%; 271,4; 275,6; 259,9; 238,2 нм; Cd 0,10—2,5%; 226,5 нм; Si 0,05—0,5%; 288,2; 251,6 нм; In 0,2—1,0%; 303,9 нм; It 1,0—3,0%; 360,1 нм; La 0,4—1,5%; 398,8 нм; 392,9 нм; Mn 0,05—2,5%; 258,4; 257,6 нм; 0,1—0,6%; 294,9 нм; Cu 0,1—1,0%; 510,5 нм; 0,01—0,5%; 327,4 нм; Ni 0,001—0,01%; 341,5 нм; Zn 0,2—4,0%; 334,5 нм; Zr 0,01—1,0%; 343,8 нм; 0,01—1,5%; 339,2 нм; Nd 1,0—2,5%; 430,4 нм; 1,0—5,0%; 406,1; 401,2 нм; Ce 0,05—0,4%; 418,6; 401,2 нм; Mg 307,4; 518,4; 552,8; 291,5; 277,9; 279,1; 280,8 нм.

ДФС-36: I. а) дуга  $U=220$  В; ток 2,5—3,0 А; б) подставной электрод — магниевый или графитовый стержень  $\varnothing 6$ —8 мм заточен на полусферу или конус, межэлектродное расстояние 1,5 мм; в) обжиг 5—7 с; интегрирование 20—40 с. II. а) низковольтная искра  $U=220$  В;  $C=40$ —60 мкФ;  $L=0$ , ток 2,5—3,0 А; б) — то же, что I (б); в) обыскривание 10—20 с; интегрирование 20—40 с. III. а) высоковольтная искра  $C=0,005$  и 0,01 мкФ;  $L=0$  и 150 мкГн; б) — то же, что I (б); в) обыскривание 20—30 с; интегрирование 20—60 с.

*Магний (Институт титана)*

18. Fe 0,001—0,04%; 358,1 нм; Si 0,001—0,01%; 251,6 нм; Ni 0,0002—0,004%; 341,5 нм; Al 0,0004—0,08%; 396,2 нм; Mn 0,0004—0,025%; 403,1 нм; Cu 0,0001—0,008%; 324,8 нм; Mg—332,9 нм.

ДФС-36: УГЭ-4, дуга 2,5 А, анализируемые образцы заточены на полусферу, без обжига, интегрирование — 50 с.

*Алюминий (ГОСТ 3221—85)*

19. Si 0,0007—0,6%; 288,2 нм; Fe 0,0007—0,6%; 259,9 нм; Cu 0,0007—0,02%; 324,7 нм; Ti 0,0007—0,02%; 334,9 нм; Zn 0,0007—0,15%; 334,5 нм; Mn 0,007—0,02%; 280,1 нм; Mg 0,0007—0,02%; 285,2 нм; Al—305,9 нм;

ДФС-36, МФС-6, МФС-4: УГЭ-4, Аркус, ИВС-28, дуга 3—8 А, анализируемые образцы заточены на полусферу, обжиг 3—5 с, интегрирование 80 с.

*Титан (Институт титана)*

20. Fe 0,01—0,3 %; 238,2 нм; Si 0,002—0,12 %; 288,2 нм; Ni 0,005—0,15 %; 341,5 нм; Al 0,005—0,25 %; 396,2 нм; Cu 0,002—0,15 %; 324,8 нм; Mn 0,006—0,13 %; 257,6 нм; Mo 0,001—0,15 %; 317,0 нм; Zr 0,006—0,15 %; 343,8 нм; V 0,002—0,12 %; 437,9 нм; Cr 0,006—0,21 %; 425,4 нм; Sn 0,002—0,19 %; 286,3 нм; Ti; 294,8 нм. ДФС-36: УГЭ-4, дуга 4 А, подставной электрод — графитовый стержень без обжига, интегрирование — 50 с.

*Медь (ГОСТ 9717.1—82)*

21. Mg 0,0003—0,007 %; 279,5 нм; Sn 0,001—0,07 %; 283,9 нм; Si 0,001—0,007 %; 288,2 нм; Bi 0,0001—0,01 %; 306,8 нм; Ag 0,002—0,005 %; 338,3 нм; Ni 0,001—0,08 %; 341,5 нм; Fe 0,0005—0,08 %; 371,9 нм; Mn 0,0003—0,01 %; 403,1 нм; Pb 0,0005—0,06 %; 405,8 нм; Cr 0,002—0,05 %; 425,4 нм; Zr 0,0008—0,06 %; 472,2 нм; Cu 316,6 нм; Sb 0,001—0,06 %; 206,8 нм; As 0,001—0,07 %; 235,0 нм; фон 228,3 нм.

ДФС-10 м, ДФС-36: ГЭУ-1, УГЭ-4, дуга 6—8 А, подставной электрод — графитовый стержень, обжиг — 15 с, интегрирование — 20 с.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Автоматизированная система отбора, транспортирования и подготовки проб для анализа состава металла / А. Л. Турубин, В. М. Зинченко, В. А. Толмачев и др.— Сталь.— 1981.— № 4.— С. 33—34.

2. Азаренков Е. А., Никольский А. П. Ускорение аналитического контроля металла в сталеплавильном производстве // Завод. лаб.— 1986.— № 4.— С. 27—29

3. Алексеев Р. И., Коровин Ю. И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа.— М.: Атомиздат, 1972.— 150 с.

4. Аминова Л. Ф., Карих Ф. Г. Анализ тонколистовых сталей // Завод. лаб.— 1984.— № 8.— С. 29—31

5. Аналитическая лазерная спектроскопия / К. Сакчи, О. Звелто, К. Лакуа и др.— М.: Мир, 1982.— 606 с.

6. Андреева К. П., Старцев Г. П. Эмиссионное спектральное определение газов в титане и сталях с защитной средой аргона // Журн. прикл. спектроскопии.— 1972.— № 16.— С. 35—39.

7. Арнаутов Н. В., Киреев А. Д. Квантометрический анализ металлов и сплавов.— Новосибирск: Наука, 1986.— 124 с.

8. Бажин А. И., Буравлев Ю. М., Рыжов В. Н. О применении метода ионно-фотонной эмиссии для спектрального анализа поверхности различных материалов // Новые методы спектрального анализа.— Новосибирск: Наука, 1983.— С. 82—85.

9. Балуда В. П., Мискарьянц В. Г., Филимонов Л. Н. Влияние сопутствующих компонентов при спектральном анализе с использованием сверхвысокочастотного плазмотрона ПВС-1 и высокочастотного плазмотрона ПУ389 // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по новым методам спектрального анализа и их применениям.— Иркутск, 1981.— С. 6.

10. Бичаев В. Б., Мосичев В. И. Усовершенствованный спектральный метод анализа водорода в сплавах с применением импульсного разряда.— Л.: ЛДНТП, 1984.— 36 с.

11. Богданченко А. Г. Пневматическая подача проб из сталеплавильного цеха в лабораторию.— М.: Металлургия, 1984 г.— 64 с.

12. Большев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики.— М.: Наука, 1983.— 416 с.

13. Борбат А. М., Слабеньк В. И. Количественный эмиссионный спектральный анализ без сопровождающих эталонов // Журн. прикл. спектроскопии.— 1984.— № 5.— С. 718—722.

14. Брицке М. Э., Сукач Ю. С., Филимонов Л. Н. Индукционный ВЧ разряд и его применение в эмиссионном спектральном анализе // Журн. прикл. спектроскопии.— 1976.— № 1.— С. 5—11.

15. Буравлев Ю. М. Влияние структуры на результаты спектрального анализа сплавов.— М.: Металлургия, 1963.— 152 с.

16. Буравлев Ю. М. Влияние состава и размеров пробы на результаты спектрального анализа.— К.: Техніка, 1970.— 212 с.

17. Буравлев Ю. М., Рудневский Н. К., Грикит И. А. Спектральный анализ металлов и сплавов (Процессы на электродах).— К.: Техніка, 1976.— 190 с.

18. Буравлев Ю. М. Фотоэлектрические методы спектрального анализа металлов и сплавов.— М.: Металлургия, 1984.— 144 с.

19. Буравлев Ю. М., Крайников А. В., Надежда Б. П. Основные особенности применения лазерного излучения для локального спектрального анализа металлов и сплавов // Прикладная спектроскопия.— М.: Наука, 1977.— С. 237—239.

20. Буравлев Ю. М., Крайников А. В., Надежда Б. П. О зависимости лазерной эрозии от анизотропии свойств металла, возникшей при пластической деформации // Докл. АН СССР.— Сер. физ.-мат. и техн. наук.— 1977.— № 10.— С. 944—947.

21. Буянов Н. В., Замараев В. П., Туманов А. К. Повышение точности спектрального анализа магнитной стабилизацией.— М.: Металлургия, 1971.— 120 с.

22. Воробейчик В. М., Орлова С. А., Трилесник И. И. Разработка и исследование искрового источника возбуждения спектра ИВС-4 для автоматизированного анализа сталей // Внедрение автоматизированного химического контроля качества продукции: Материалы семинара МДНТП.— М.: Знание, 1982.— С. 21—28.

23. Воронов Б. Г. Широкодиапазонный генератор УГЭ-4 с электронным управлением и универсальным штативом УШТ-4 для спектрального анализа вещества // Журн. прикл. спектроскопии.— 1973.— № 1.— С. 159—165.

24. Воронова Т. В., Иванова Е. И., Манегина Л. В. Анализ низко-, среднелегированных и углеродистых сталей на квантометре «Спектравак-1000» с ЭВМ // Методы анализа,

контроля и испытания металлопродукции.— М.: Металлургия, 1983.— С. 29—30

25 Гильберт Э. Н., Григорьева Э. Ф., Нейман Е. Я. Стандартные образцы металла в цветной металлургии // Завод. лаб.— 1986.— № 4.— 86—89.

26 Гойхман В. Х., Гольдфарб В. М. Высокочастотный индукционный термический разряд // Плазмохимические реакции и процессы.— М.: Наука, 1977.— С. 232—278.

27 Грановский В. Л. Электрический разряд в газах.— М.: Энергоиздат, 1971.— 738 с.

28 Гречихин Л. И., Минько Л. Я. Об аналогии физических процессов, протекающих в импульсном разряде и при воздействии концентрированного лазерного излучения на металлы // Журн. теорет. физики.— 1967.— Т. 37, вып. 6.— С. 1169—1172.

29 Грикит И. А. Зависимость материального состава продуктов эрозии в зоне разряда и интенсивности линий в спектре от селективной эрозии структуры гетерогенных сплавов (обзор) // Журн. прикл. спектроскопии.— 1983.— № 3.— С. 357—363.

30 Грикит И. А. Процессы поступления материала электродов в зону разряда при спектральном анализе металлов и сплавов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— Одесса, 1984.— 39 с.

31 Грикит И. А., Галушко Е. Г. Использование эффекта фракционной дистилляции для повышения чувствительности спектрального анализа металлического титана // Журн. прикл. спектроскопии.— 1973.— № 2.— С. 48—52.

32 Грикит И. А., Гарщенко В. П. Электрическая эрозия переходных металлов в спектральных источниках света // Электрон. обраб. металлов.— 1973 — № 5 — С. 18—23.

33 Данцер К., Тан-Э, Мольх Д. Аналитика: Системат. обзор: Пер. с нем.— М.: Химия, 1981.— 280 с.

34 Демьянчук А. С., Каранда Ф. А., Борбат А. М. Высокочастотная конденсированная искра как источник света для спектрального анализа // Автомат. сварка — 1964 — № 5.— С. 134—139.

35 Демьянчук А. С., Бондарь А. А., Малышкин Е. А. Исследование электрических процессов в высокочастотных генераторах конденсированной искры // Журн. прикл. спектроскопии.— 1972.— № 5.— С. 763—773

36 Доерфель К. Статистика в аналитической химии.— М.: Мир, 1969.— 130 с.

37 Дряхлов А. И., Рудневский Н. К. Исследование и применение дугового плазмотрона для спектрального анализа

сплавов // Тез. докл. XIX Всесоюз. съезда по спектроскопии.— Томск, 1983 — С. 67.

38. **Зажигаев Л. С., Кишьян А. А., Романиков Ю. И.** Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента.— М.: Атомиздат, 1978.— 350 с.

39. **Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Ю. И.** Техника и практика спектроскопии.— М.: Наука, 1976.— 392 с.

40. **Зильберштейн Х. И.** Современные источники света для оптического эмиссионного спектрального анализа (обзор) // Завод. лаб.— 1980.— № 12.— С. 1095—1105.

41. **Золотов Ю. А.** Химико-аналитический контроль // Журн. аналит. химии.— 1976.— № 6.— С. 1045—1047.

42. **Иванова В. Д., Таганов И. Н., Таганов К. И.** К вопросу оптимизации поиска аналитических зависимостей при спектральном анализе // Журн. прикл. спектроскопии.— 1968.— № 3.— С. 397—400.

43. **Иванова З. И., Савостин А. П.** Технический анализ.— М.: Металлургия, 1981.— 280 с.

44. **Изучение кинетики поступления элементов в зону тлеющего разряда для спектрального послыйного анализа стали / О. И. Никитина, Н. К. Иванова, И. С. Шарапов, О. А. Ромашкина // Журн. прикл. спектроскопии, 1986.— № 4.— С. 560—563.**

45. **Калинин С. К., Мухтаров С. М., Марзуванов В. Л.** Атлас дугового спектра железа.— М.: Машиностроение, 1965.— 120 с.

46. **Копыл Л. В., Северин Э. Н., Дрянов В. П.** О некоторых возможностях спектрометрического анализа черных металлов // Современные методы анализа и исследования химического состава материалов металлургии, машиностроения, объектов окружающей среды.— Устинов, 1985.— 140 с.

47. **Коровин Ю. И., Лончих С. В., Шаевич А. Б.** Метрологическое обеспечение спектральных методов определения химического состава веществ и материалов // II Всесоюз. конф. по новым методам спектрального анализа и их применениям.— Иркутск, 1981.— 156 с.

48. **Королев Н. В., Рюхин В. В., Горбунов С. А.** Эмиссионный спектральный микроанализ.— Л.: Машиностроение, 1971.— 274 с.

49. **Кузнецов Л. Б.** Симпозиум фирмы «Леко» по системам аналитического контроля на предприятиях черной металлургии ФРГ, 1—14 октября 1977 // Завод. лаб.— 1978.— № 4.— С. 497—499.

50. **Кузнецова Л. А., Петрова Н. Г., Подмошенская С. В.** Улучшение точности анализа при повышенной частоте следо-

вания искровых разрядов // Журн. прикл. спектроскопии.— 1976.— № 4.— С. 576—581.

51. **Лифляндчик Б. И., Сергеев Д. В., Трилестник И. И.** Современное состояние и перспективы использования вычислительной техники в оптическом спектральном приборостроении // Оптико-мех. пром-сть.— 1978.— № 5.— С. 62—67.

52. **Методы спектрального анализа** / А. А. Бабушкин, П. А. Бажулин, Ф. А. Королев и др.; Под ред. В. Л. Левшина.— М.: Изд-во МГУ, 1962— 509 с.

53. **Метрологическое обеспечение контроля состава материалов:** Справочник / Под ред. Ю. Д. Плинера.— М.: Металлургия, 1981.— 248 с.

54. **Мирошниченко И. С.** Закалка из жидкого состояния.— М.: Металлургия, 1982.— 168 с.

55. **Методические указания.** Метрологический контроль нестандартизованных методик выполнения измерений и средств измерений химического состава материалов черной металлургии на базе применения стандартных образцов.— Свердловск, 1982.— 39 с.

56. **Нагибина И. М., Михайловский Ю. Е.** Фотографические и фотоэлектрические спектральные приборы и техника эмиссионной спектроскопии.— Л.: Машиностроение, 1981.— 247 с.

57. **Налимов В. В.** Применение математической статистики при анализе вещества.— М.: Физматгиз, 1960.— 430 с.

58. **Налимов В. В., Голикова Т. И.** Логические основания планирования эксперимента.— М.: Металлургия, 1976.— 140 с.

59. **Недлер В. В., Белянин В. Б.** Современное состояние и перспективы развития спектрального анализа // Новые методы спектрального анализа.— Новосибирск: Наука, 1983.— С. 6—11.

60. **Никитина О. И.** Исследование физико-химических процессов\* поступления элементов в парообразную фазу при спектральном анализе металлов и сплавов в черной металлургии: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук.— К., 1970.— 66 с.

61. **Никитина О. И.** Зависимость скорости поступления элементов в зону разряда от «третьих» элементов при спектральном анализе сплавов железа // Журн. прикл. спектроскопии.— 1970.— № 4.— С. 686—691.

62. **Никитина О. И.** Исследование зависимости скорости поступления элементов в парообразную форму и интенсивности линий от концентрации «третьих» элементов в сплавах железа при спектральном анализе // Атомная спектроскопия и спектральный анализ.— К.: Наук. думка, 1974.— С. 165—173.

63. **Никитина О. И., Иванова Н. К.** Разработка методов и исследование распределения элементов в переходной зоне

биметалла титан — сталь с различными подслоями // Атомная спектроскопия и спектральный анализ.— К.: Наук. думка, 1974.— С. 173—176.

64. Никитина О. И., Горевая А. Е., Рябека В. П. Применение источников света при пониженном давлении газовой среды для развития методов спектрального анализа // Атомная спектроскопия и спектральный анализ.— К.: Наук. думка, 1974.— С. 186—188.

65. Никольский А. П., Замараев В. П., Бердичевский Г. В. Автоматизированный экспресс-контроль состава материалов в черной металлургии.— М.: Металлургия, 1985.— 104 с.

66. Определение коэффициента распределения легирующих элементов в сварных швах на алюминиевых сплавах / Ю. А. Стеренбоген, В. А. Краснощекова, А. С. Демьянчук и др. // Автомат сварка.— 1975.— № 2.— С. 23—24.

67. Орлова С. А., Подмошенская С. В., Грилесник И. И. Фотоэлектрическая система с ЭВМ для эмиссионного спектрального анализа // Материалы семинара по спектральному анализу.— Л.: ЛДНТП, 1985.— С. 18—22.

68. Ошемков В. С., Петров А. Н. Спектральный анализ с лазерной атомизацией // Журн. прикл. спектроскопии.— 1985.— № 3.— С. 359—376.

69. Палатник Л. С., Левченко А. А. О поступлении вещества электрода в облако искрового разряда // Журн. техн. физики, 1965.— № 5.— С. 45—49

70. Петух М. Л., Янковский А. А. Изучение аналитических возможностей лазерной плазмы // Журн. прикл. спектроскопии.— 1985.— № 4.— С. 544—550

71. Плешивцев Н. В. Катодное распыление.— М.: Атомиздат, 1968 — 343 с.

72. Плинер Ю. Л., Свечникова В. А., Огурцов В. М. Управление качеством химического анализа в металлургии.— М.: Металлургия, 1979.— 208 с.

73. Плинер Ю. Л., Соколова И. В., Васильевская Л. В. Метрологическое обеспечение контроля состава материалов черной металлургии — М.: Металлургия, 1981 — 248 с.

74. Плюто А. А., Рыжков В. Н., Кавин А. Т. О неустойчивости тока при отборе заряженных частиц из плазмы // ЖЭТФ.— 1964.— № 47.— С. 35—42.

75. Поп С. С. Оптическая спектроскопия частиц, возбужденных при взаимодействии ионов с поверхностью твердого тела // Диагностика поверхности ионными пучками.— Ужгород: Изд-во Ужгород. ун-та, 1977.— С. 178—199

76. Преображенская Г., Эсипова Н. «Физика-86» // Завод. лаб.— 1986.— № 4.— С. 89—91.

77. Применение регрессионных моделей градуировки вакуумных квантометров для расчета состава стандартных образцов // Л. А. Базанова, И. С. Дубова, Н. А. Макулов, Н. И. Усов. Новые методы аттестации стандартных образцов.— М.: Металлургия, 1981 — С 28—30.

78. Райхбаум Я. Д. Физические основы спектрального анализа.— М.: Наука, 1980.— 158 с.

79. Рудневский Н. К., Резчиков В. Г. Импульсно-дуговой генератор как источник света для спектрального анализа // Журн. прикл. спектроскопии.— 1972.— № 7.— С. 24—31.

80. Рыкалин Н. Н., Углов А. А., Кокора А. Н. Лазерная обработка материалов.— М.: Машиностроение, 1975 — 296 с.

81. Рюхин В. В. Разработка и исследование источников возбуждения для лазерного эмиссионного спектрального микроанализа: Автореф. дис. ... канд. техн. наук.— Л., 1974.— 18 с.

82. Самсонов Г. В., Верхотуров А. Д. Закономерности эрозии карбидов переходных металлов при электроискровом легировании // Электрон. обраб. материалов.— 1970.— № 3.— С. 27—29.

83. Свентицкий Н. С. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа.— М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1961.— 314 с.

84. Северин Э. Н. О методе условных интегральных графиков // Журн. прикл. спектроскопии — 1973.— № 4.— С. 758—771.

85. Северин Э. Н., Месхи Н. А., Водопоенко В. А. Об аттестации нестандартных средств измерений, методик выполнения измерений и стандартных образцов предприятия для спектрального анализа материалов черной металлургии с применением ЭВМ М-6000 // Современные методы анализа и исследования химического состава материалов металлургии, машиностроения, объектов окружающей среды.— Устинов: Удмурд ЦНТИ, 1985.— С. 178—179.

86. Северин Э. Н. Алгоритм поиска параметров калибровочной функции и ожидаемой погрешности анализа // Тез. докл. Всесоюз. семинара «Экспрессный аналитический контроль в черной металлургии».— М.: МДНПП, 1985.— 9 с.

87. Северин Э. Н., Водопоенко В. А., Овчаренко И. В. Методика определения массовой доли бора в сталях с применением спектрографа ПГС-2.— Запорожье, 1986.— 18 с. (Информ. листок / Запорож. ЦНТИ; № 86—002).

88. Силиньш Э. А. Спектроаналитические применения униполярных источников светов.— Рига: ЛИНТИП, 1964.— 28 с.

89. Скоков И. В. Оптические спектральные приборы.— М.: Машиностроение, 1984.— 240 с.

90. Скотников С. А. Факторы, вызывающие избирательную эрозию металла разрядом и их роль в спектральном анализе // II Всесоюз. конф. по новым методам спектрального анализа и их применениям.— Иркутск, 1981.— 32 с.

91. Сликкерс К., Грубер И. Спектрометрическое определение металлических и неметаллических составляющих сталей // Черн. металлы.— 1984.— № 6/7.— С. 33—39.

92. Смирнов К. В. Новые возможности спектрального анализа при использовании избирательной эрозии пробы / Вторая Всесоюз. конф. по новым методам спектрального анализа и их применениям.— Иркутск, 1981.— 31 с.

93. Состояние и перспективы развития отечественных оптических квантометров / А. С. Орлова, С. В. Подмошенская, И. И. Трилесник, М. Г. Фридман // Завод лаб.— 1982.— № 2.— С. 40—42.

94. Справочник по лазерной технике / Под ред. Ю. В. Байбородина и др.— К.. Техніка, 1978.— 288 с.

95. Султанов М. А. Об адекватности процесса абляции металлов при действии лазерного излучения и ударносжатой плазмы // Физика и химия обработки материалов.— 1984.— № 4.— С. 35—38.

96. Таблицы спектральных линий / А. Н. Зейдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский и др.— М.. Физматгиз, 1969— 609 с.

97. Таганов К. И. Спектральный анализ металлов и сплавов с предварительным отбором пробы.— М.: Металлургия, 1968.— 185 с.

98. Тарасов К. И. Спектральные приборы.— Л.: Машиностроение, 1968.— 388 с.

99. Термины и определения метрологических характеристик анализа вещества. // Журн. аналит. химии, 1975.— № 10.— С. 2058—2062

100. Техническое описание Система фотоэлектрическая МФС-8.— Л. ЛОМО, 1983.— 54 с.

101. Терек Т., Мика Й., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ: Пер с англ.— М.. Мир. 1982.— Ч. 2. — 464 с.

102. Топалов Л. И., Шаевич А. Б., Шубина С. Б. Спектральный анализ ферросплавов.— М.: Металлургиздат, 1982.— 320 с.

103. Трейгер И. Н., Кошьева Н. А., Савранская А. П. Механизация и автоматизация химического контроля металла.— М.: Металлургия, 1966.— 196 с.

104. Трилесник И. И. Автоматизация эмиссионного спектрального анализа с помощью многоканальных фотоэлектрических установок — квантометров // Журн. прикл. спектроскопии.— 1972.— № 1.— С. 165—178.

105. Филимонов Л. Н. О новых приемах повышения воспроизводимости и правильности спектрального определения основных компонентов сплавов // Завод. лаб.— 1963.— № 8.— С. 821—826.
106. Фишман И. С. Методы количественного спектрального анализа.— Казань. Изд-во Казан. ун-та. 1961.— 179 с.
107. Фотеев Н. К. Технология электроэрозионной обработки.— М.: Машиностроение, 1980.— 184 с.
108. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов.— М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1963.— 640 с.
109. Химико-спектральный метод анализа металлов и сплавов / Ю. М. Буравлев, А. М. Гайсинская, З. Ф. Антонова и др. // Журн. аналит. химии.— 1971.— № 9.— С. 1702—1705.
110. Шавевич А. Б., Шубина С. В. Промышленные методы спектрального анализа.— М.: Металлургия, 1965.— 224 с.
111. Шварц Д. Н. Опыт организации и работы комплексной лаборатории спектрального анализа // Аналитический контроль производства в цветной металлургии.— М.: Металлургия, 1971.— С. 88—95.
112. Эльяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия.— М.: ГИФМЛ, 1962.— 892 с.
113. Энслин Ф., Андре В., Бенш Х. Анализ металлов. Проботбор.— М.: Металлургия, 1981.— 328 с.
114. Якушенко Ю. Г. Основы оптико-электронного приборостроения.— М.: Сов. радио, 1977.— 272 с.
115. Янковский А. А. Физические и методические основы атомного спектрального анализа с применением лазеров: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук.— Минск, 1986.— 36 с.
116. Boumans P. Studies of sputtering in Glow Discharge for spectrochemical Analysis // Anal. Chem.— 1972.— N 2.— P. 1219—1228.
117. Brackett J., Viskers T. Glow Discharge for atomic emission Spectrometry of microliter Solution Samples // Sp. Acta.— 1982.— N 10.— P. 841—847.
118. Broekaert J. Atomic emission instrumentation // Sp. Acta.— 1979.— N 4.— P. 359—364.
119. Bubert H., Klockenkämper R. Eichfunktion und Analysenfehler in der Spectrochemischen Analytik // Sp. Acta.— 1983.— N 8.— S. 1087—1098.
120. Clark G. Ed. The Encyclopedia of Spectroscopy, RCP.— New York, Chapman and Hall, Ltd.— London, 1960.— 787 p.
121. Delaney M., Kowalski B. Chemometrics // Anal. Chem.— 1984.— N 5.— P. 261—277.
122. Dogan M., Laguna K., Massmann H. Spectrochemische

Analysen mit einer Glimmentladung Lampe als Lichtguell // Sp. Acta.— 1971.— N 26.— P. 631—649.

123. **Ferreira N., Strauss J., Human H.** Developments in Glow Discharge Emessinspectrometry // Sp. Acta.— 1983.— N 5—6.— P. 899—911.

124. **Giant Pulse Laser Direct Spectrochemical Analysis of C, Si and Mn in Liguid Iron.** Ozaki T., Takahashi T., Jwai Y. e. a // Trans. ISIL.— 1984.— N 4.— P. 463—470.

125. **Hoffmann M., Kollin G.** Spectrometrische Analyse von Draht Proben // Neue Hütte.— 1983.— N 11.— P. 423—424.

126. **Holler P.** Zustandsänderengen der Proben im Abfnnk-bereich bei der optischen Emissionspektralanalyse von Stahl // Sp. Acta.— 1967 — N 23.— S. 1—12.

127. **Klockenkämper R., Bubert H.** Eichfunktion und Analysefehler in der Spectrochemischen Analytik // Sp. Acta.— 1982.— N 2.— S 127—144.

128. **Koch K., Heiaz M.** Vorbereitung und spectrometrische Analyse von Proben mit kleinen Abmessungen.— Archiv f. Eisenhüttenwesen.— 1980.— N 3.— S. 109—112.

129. **Martin P., Mac Donald R.** The spektroskopy of ion-induced photon emission and its Application to quantitative Surface Analysis // Surf. Sci.— 1977.— N 62.— P. 551—566.

130. **Mayer H** Einfluss des Probenzustandes auf die Ergebnisse der Vakuumspektrometrischen Stahl analyse // Archiv f. Eisenhüttenwesen.— 1969.— N 8.— S. 631—636.

131. **Mc. Donald D.** Temperatures, elektron Densities and grees Jonisation in boosted Glow Discharge emission Lampe // Sp. Acta.— 1983.— N 9.— P. 747—758.

132. **Ohasi J., Furunishi J., Tsunagauta K.** Analyse of Steel Surface by modified Spectroskopy Metode with Glow Discharge.— J. Iron and St. Inst. Jap.— 1983.— N 10.— P. 1344—1349.

133. **Radiation Effects on Solids Surfaces.** Ed. Kaminsky M. Advances in Chemistry. S. 158. Am. Chem. Society.— Washington. D. C., 1976.— 704 p.

134. **Slickers K., Vorpe J.** Emissionsspektralanalyse von Automatenstählen mit kombinierten Mittelspannungsanregung in Argon // Archiv f. Eisenhüttenwesen.— 1972.— N 1.— S. 819—821.

135. **Slickers K.** Die automatische Emissions — Spektralanalyse. Germany, BUL.— 9.— 1977.— 203 s.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие . . . . .	3
Глава I. Природа атомных спектров . . . . .	5
§ 1. Строение атома и испускание света . . . . .	5
§ 2. Энергетические уровни атомов элементов . . . . .	7
§ 3. Спектральное разложение света . . . . .	16
§ 4. Интенсивность спектральных линий . . . . .	20
Глава II. Общие принципы эмиссионного атомного спектрального анализа . . . . .	24
§ 1. Способы регистрации спектра . . . . .	24
§ 2. Качественный анализ . . . . .	25
§ 3. Полуколичественный анализ . . . . .	27
§ 4. Количественный спектральный анализ . . . . .	28
§ 5. Пределы обнаружения элементов . . . . .	44
Глава III. Спектральные приборы . . . . .	46
§ 1. Устройство спектральных приборов . . . . .	46
§ 2. Приборы визуального спектрального анализа . . . . .	48
§ 3. Приборы фотографического анализа . . . . .	50
§ 4. Приборы фотоэлектрического анализа . . . . .	56
Глава IV. Источник возбуждения спектров . . . . .	77
§ 1. Дуговой и искровой разряды . . . . .	77
§ 2. Лазерное излучение . . . . .	85
§ 3. Высокочастотная индуктивно-связанная плазма . . . . .	87
§ 4. Тлеющий разряд . . . . .	91
Глава V. Процессы на электродах спектрально-анали- тических источников света . . . . .	96
§ 1. Электрическая и лазерная эрозия . . . . .	96
§ 2. Окисление и диффузия . . . . .	103
§ 3. Преобразование структуры и состава металла в зоне воздействия разряда . . . . .	111
Глава VI. Основные особенности анализа металлов и сплавов . . . . .	115
§ 1. Общие закономерности поступления элементов в плазму разряда и их влияние на интенсивность спектральных линий . . . . .	115
§ 2. Стандартные образцы . . . . .	131
§ 3. Приемы спектрального анализа монолитных и поршковых проб металлов. Анализ растворов . . . . .	134

§ 4. Локальный анализ . . . . .	136
Глава VII. Влияние различий в структуре, составе и размерах анализируемых проб и стандартных образцов на результаты спектрального анализа . . . . .	138
§ 1. Основные закономерности . . . . .	138
§ 2. Приемы подавления . . . . .	144
§ 3. Способы учета . . . . .	150
Глава VIII. Промышленный спектральный анализ металлов и сплавов . . . . .	155
§ 1. Организация и оборудование спектральных лабораторий . . . . .	155
§ 2. Рациональный пробоотбор . . . . .	161
§ 3. Применение системы квантометр — ЭВМ для автоматизации производства. Эффективность применения методов спектрального анализа . . . . .	175
Глава IX. Методики спектрального анализа металлов и сплавов . . . . .	186
§ 1. Общие положения . . . . .	186
§ 2. Фотографические методики анализа . . . . .	191
§ 3. Фотоэлектрические методики анализа . . . . .	195
Список литературы . . . . .	204

Производственное издание

Юрий Матвеевич БУРАВЛЕВ, Иван Андреевич ГРИКИТ,  
Ольга Ивановна НИКИТИНА, Алексей Маркович БОРБАТ,  
Анатолий Сидорович ДЕМЬЯНЧУК, Эммануил Нестерович  
СЕВЕРИН

**Методы спектрального анализа  
металлов и сплавов**

Редактор Е. К. ДОБРОХОТОВА  
Оформление художника Б. И. САВЧЕНКО  
Художественный редактор Ю. Я. ЧЕРТОВА  
Технический редактор С. В. ИВАНУС  
Корректор Т. С. СОРОЧЕНКО

ИБ № 3257

Сдано в набор 16.10.87. Подписано в печать 02.02.88. БФ 02018. Формат  
70×100/32. Бумага типографская № 1, Гарнитура литературная. Печать  
высокая. Усл. печ. л. 8,71. Усл. кр.-отт. 8,87. Уч.-изд. л. 9,04. Тираж  
2000 экз. Зак. 7—1567. Цена 75 к.

Издательство «Техника», 252601 Киев, 1, ул. Крещатик, 5.

Киевская фабрика печатной рекламы им. XXVI съезда КПСС, 252067,  
Киев-67, Выборгская, 84.

75 к.

4960