

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ НА ПЗС-ЛИНЕЙКАХ

А. А. МАРЦУКОВ, Р. К. МАМЕДОВ

Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: martsukov@mail.ru

Рассматриваются аналитические возможности и метрологические характеристики промышленных атомно-эмиссионных спектрометров, использующих в качестве приемников оптического излучения ПЗС-линейки. Представлены результаты выполненных на базе этих приборов исследований по определению пределов обнаружения и сходимости измерений концентраций химических элементов в пробах металлов и сплавов.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ, искровой спектрометр, позиционно-чувствительный детектор, ПЗС-линейка.

Атомно-эмиссионная спектроскопия — один из наиболее распространенных высокочувствительных экспресс-методов идентификации и количественного определения состава химических элементов в газообразных, жидких и твердых веществах, в том числе и в высокочистых. Метод основан на измерении интенсивности I света (количественный анализ), испускаемого на определенных длинах волн λ атомами (качественный анализ), возбужденными такими источниками, как индуктивно-связанная аргоновая плазма, низко- и высоковольтная искра, электрическая дуга, сверхвысокочастотный (микроволновый) разряд или пучок лазера. В атомно-эмиссионной спектрометрии образец подвергается действию высоких температур, достаточных не только для диссоциации необходимого объема вещества на атомы, но и для реализации значительного числа столкновений частиц, вызывающих возбуждение (и ионизацию) атомов пробы [1—3].

Преимущество атомно-эмиссионной спектроскопии по сравнению с другими методами анализа (оптическими спектральными, химическими, физико-химическими и т.д.) заключается в возможности бесконтактного количественного определения одновременно большого числа элементов в широком диапазоне концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы. Метод не зависит от наличия стандартных образцов (которые могут быть смоделированы).

Широкие спектро-аналитические возможности рассматриваемых методов обусловили производство промышленно развитыми странами большой номенклатуры атомно-эмиссионных спектрометров. Несмотря на разнообразие схемных и конструктивных решений в таких приборах до последнего времени в качестве приемников оптического излучения использовались достаточно хорошо себя зарекомендовавшие фотоэлектронные умножители (ФЭУ). С появлением приемников с зарядовой связью отечественные и иностранные производители обратились к современным твердотельным приемникам изображения (позиционно-чувствительным детекторам, ПЗС-линейкам), которые по ряду показателей имеют определенные преимущества по сравнению с традиционными вакуумными передающими трубками. Эти преимущества открывают перспективу улучшения метрологических характеристик и аналитических возможностей таких приборов, повышения их чувствительности и точности, упрощения юстировки, увеличения количества спектральных линий и сокращения времени анализа, а также уменьшения габаритов, снижения себестоимости и энергопотребления спектральных приборов.

Одними из важнейших параметров, определяющих аналитические возможности и метрологические характеристики приборов, являются пределы обнаружения концентрации и сходимость результатов анализа химического состава исследуемых образцов. Однако практические исследования данных параметров до настоящего времени отсутствуют, что не позволяет подтвердить или опровергнуть эффективность применения позиционно-чувствительных детекторов в качестве приемников излучения в серийных атомно-эмиссионных спектрометрах.

В этой связи в аналитической лаборатории предприятия ЗАО „Спектральная лаборатория“ (Санкт-Петербург) были проведены исследования, целью которых было установление пределов обнаружения элементов в пробах и сходимости измерений с использованием атомно-эмиссионных спектральных (АЭС) приборов с ПЗС-линейками в качестве приемников излучения. Экспериментальные исследования проводились на опытном образце АЭС-прибора „МСА-V“ производства ЗАО „Спектральная лаборатория“ с десятью ПЗС-линейками. В качестве атомизатора использовалась низковольтная искра, выбор которой был обусловлен следующими соображениями [1—3]:

- обеспечивается относительно высокая энергия;
- повышающий трансформатор позволяет регулировать напряжение искры в пределах 10—15 кВ, т.е. варьировать условия эксперимента;
- факел имеет температуру порядка 10 000 К, вполне достаточную для возбуждения спектров анализируемых элементов пробы.

Первоначально были выполнены исследования по определению пределов обнаружения (L) элементов в различных пробах. Объектами анализа служили государственные стандартные образцы (ГСО), используемые для калибровки АЭС-приборов при исследовании марок сталей, чугунов, алюминиевых и медных сплавов.

Результаты исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1

Элемент	L , %		
	Стали и чугуны	Алюминиевые сплавы	Медные сплавы
C	0,001—4,5		
S	0,002—0,3		0,002—0,3
P	0,002—1,0		0,002—1,0
Cu	0,1—4,0	0,05—12,0	Основа
Mn	0,05—5	0,002—2,0	0,002—7,0
Si	0,005—5	0,002—12,0	0,002—5,0
Cr	0,005—5	0,001—0,5	0,002—5,0
Ni	0,005—45,0	0,002—4,0	0,005—4,0
Fe	Основа	0,002—1,5	0,002—8,0
V	0,002—10,0	0,002—0,3	
Ti	0,002—3,0	0,002—0,3	
W	0,005—20,0		
Al	0,005—2,0	Основа	0,001—12,0
Co	0,005—10,0		0,005—2,0
Mo	0,005—10,0		0,005—1,0
Mg	0,001—0,5	0,05—12,0	0,002—1,0
Zn		0,001—10,0	0,001—45,0
Sn	0,002—0,5	0,002—15,0	0,002—0,3
Pb	0,005—0,5	0,005—1,0	0,005—15,0

Примечание. Пустые „ячейки“ в графах означают отсутствие/следовое содержание элемента в сплаве.

Приведенные в таблице значения, исходя из химического состава применяемых в промышленности сплавов, полностью соответствуют заданным при измерениях, осуществляемых приборами такого класса.

Исследования сходимости аналитических измерений базировались на результатах анализа углеродистых и легированных сталей по содержанию углерода. В качестве программного обеспечения использовалась разработанная в ЗАО „Спектральная лаборатория“ универсальная программа „Grad 5“, предназначенная для любых моделей атомно-эмиссионных спектрометров. Используемый в программе алгоритм позволяет с помощью градуировочных графиков рассчитать концентрацию химических элементов исходя из относительной интенсивности их излучения, измеряемой прибором после прохождения потока излучения через оптическую систему. Программа позволяет в полной мере реализовать такие преимущества ПЗС-линеек (по сравнению с ФЭУ), как выбор неограниченного числа спектральных линий, полный диапазон измерений (без разрывов спектральной картины) и коррекция темнового тока на приемнике излучения. В программе также рассчитывается относительная средняя квадратическая погрешность единичного измерения (S_r , %) в каждой серии из n измерений для каждого анализируемого элемента. Это позволяет оценить, удовлетворительна ли сходимость результатов измерений, путем сравнения полученного в программе значения S_r с величиной вычисленной допускаемой относительной средней квадратической погрешности единичного измерения ($\sigma_{\text{доп}}$, %) по требованиям ГОСТ 18895-97 [4]:

$$\sigma_{\text{доп}} = \frac{d_{\text{сх}}}{2,77 \cdot c_{\text{ат}}} \cdot 100 \%,$$

где $d_{\text{сх}}$ — сходимость результатов единичного измерения в серии из n измерений; 2,77 — константа для распределения коэффициента Стьюдента для серии из n измерений; $c_{\text{ат}}$ — аттестованное по паспорту стандартного образца содержание в нем химического элемента.

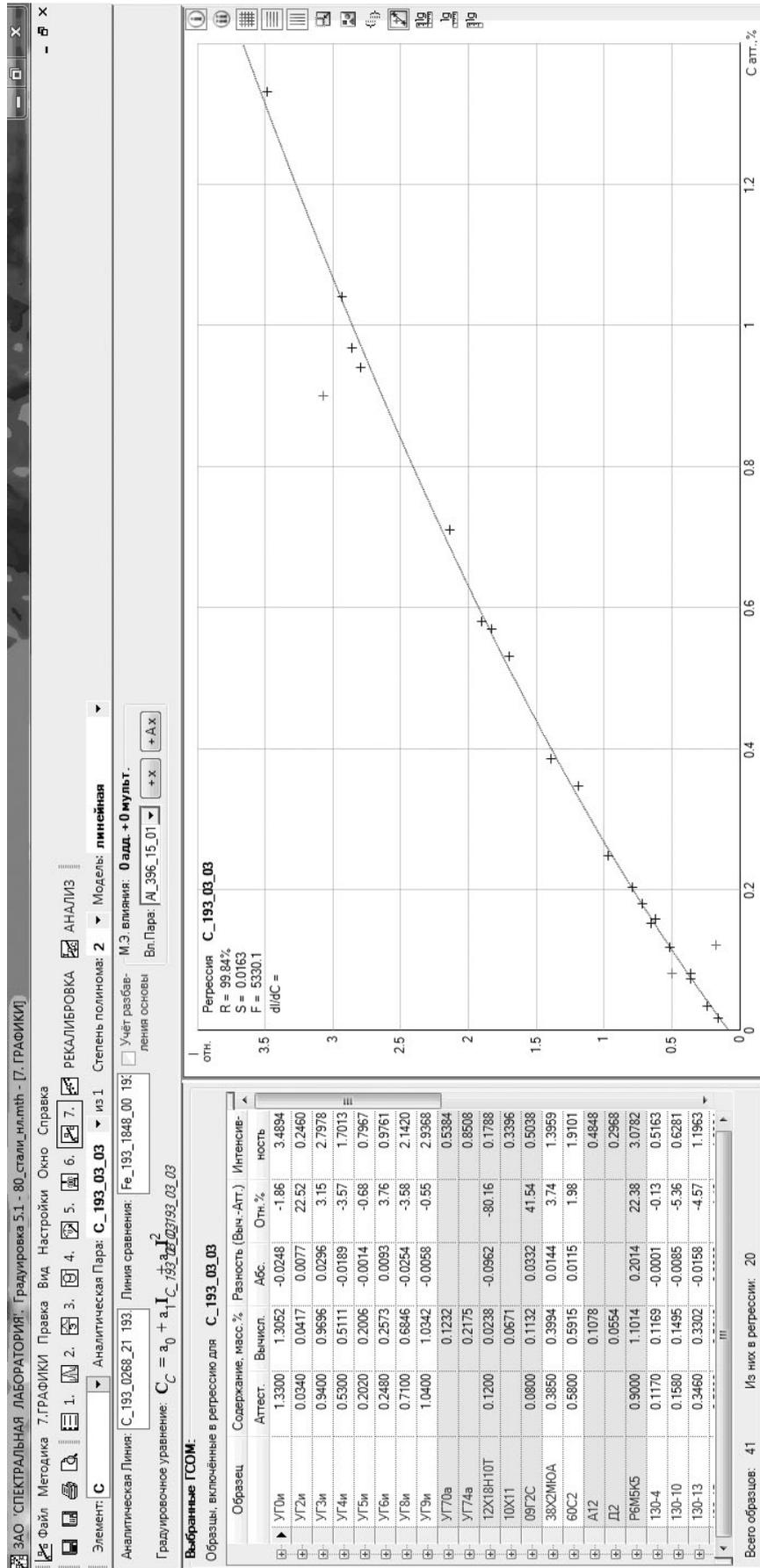
Результаты исследований, полученные с использованием прибора „МСА-V“, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Диапазон концентраций углерода, %, по паспорту ГСО	Измеренные значения концентрации углерода, %, в определенном ГСО	S_r , %	$\sigma_{\text{доп}}$, %
0,02—0,05	0,021 (1ФМ6)	10,4	12,0
0,05—0,10	0,076 (1ФМ2)	2,9	4,7
	0,080 (1ФМ5)	2,7	4,5
	0,080 (1ФМ29)	3,9	4,5
	0,097 (1ФМ28)	2,8	3,7
0,10—0,20	0,137 (1ФМ1)	2,9	3,4
	0,139 (УГ7Г)	1,8	3,4
0,20—0,50	0,213 (1ФМ3)	1,4	3,4
	0,279 (1ФМ18)	2,5	2,6
0,50—1,00	0,690 (1ФМ25)	1,3	1,6
	0,959 (1ФМ9)	0,9	1,1

Анализ таблицы показывает, что для всех измеренных концентраций углерода в различных образцах полученные значения S_r находятся в поле допустимых стандартом [4].

На рисунке представлен интерфейс программы, где показан градуировочный график зависимости концентрации (C) химического элемента (углерода) от интенсивности свечения I его аналитической линии, построенный по методике анализа низколегированных сталей программы „Grad 5“. В таблице (см. рисунок) отражены аттестованные в паспорте ГСО и вычисленные по графику значения концентрации углерода для каждого стандартного образца, а также абсолютная и относительная погрешности измерений этих значений. Как показывает сравнение этих значений с данными табл. 2, они не превышают допустимых по ГОСТ 18895-97.



Таким образом, выполненные на базе атомно-эмиссионного прибора „МСА-V“ исследования позволили дать количественную оценку пределам обнаружения и сходимости измерений концентрации различных элементов в пробах. Полученные результаты наглядно подтверждают эффективность и целесообразность использования позиционно-чувствительных детекторов в качестве приемников излучения в промышленных атомно-эмиссионных спектральных приборах. Предложенный подход позволяет расширить аналитические возможности таких приборов, улучшить их метрологические характеристики и обеспечить более прогрессивные эксплуатационные качества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пейсахсон И. В.* Оптика спектральных приборов. Л.: Машиностроение, 1975. 312 с.
2. *Зайдель А. Н.* Основы спектрального анализа. М.: Наука, 1965. 324 с.
3. Эмиссионная фотометрия пламени и атомно-абсорбционная спектроскопия: Электронное учеб. пособие. Казань, 2009 [Электронный ресурс]: <<http://old.kpfu.ru/f7/docs/garifzyanov.pdf>>.
4. ГОСТ 18895-97 Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа. Введ. с 01.01.97. Минск: Изд-во стандартов, 1998. 15 с.

Сведения об авторах

- Алексей Александрович Марцуков** — аспирант; Университет ИТМО; кафедра компьютерной фотоники и видеоинформатики; E-mail: martsukov@mail.ru
- Роман Камильевич Мамедов** — д-р техн. наук, доцент; Университет ИТМО; кафедра компьютерной фотоники и видеоинформатики; E-mail: romamedov@yandex.ru

Рекомендована кафедрой
компьютерной фотоники
и видеоинформатики

Поступила в редакцию
29.09.14 г.

Ссылка для цитирования: *Марцуков А. А., Мамедов Р. К.* Метрологические исследования атомно-эмиссионных спектрометров на ПЗС-линейках // Изв. вузов. Приборостроение. 2015. Т. 58, № 3. С. 236—240.

METROLOGICAL STUDY OF ATOMIC EMISSION SPECTROMETERS BASED ON CCD LINES

A. A. Martsukov, R. K. Mamedov

ITMO University, 197101, Saint Petersburg, Russia

E-mail: martsukov@mail.ru

Analytical capabilities and metrological characteristics of commercial atomic emission spectrometers using CCD lines as optical detectors are studied. Results of experiments on detection limits and accuracy of measurements of chemical elements concentrations in samples of metals and alloys are presented.

Keywords: atomic emission spectral analysis, spark spectrometer, position-sensitive detector, CCD line.

Data on authors

- Alexey A. Martsukov** — Post-Graduate Student; ITMO University; Department of Computer Photonics and Digital Video Processing; E-mail: martsukov@mail.ru
- Roman K. Mamedov** — Dr. Sci.; ITMO University; Department of Computer Photonics and Digital Video Processing; E-mail: romamedov@yandex.ru

Reference for citation: *Martsukov A. A., Mamedov R. K.* Metrological study of atomic emission spectrometers based on CCD lines // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Priborostroyeniye. 2015. Vol. 58, N 3. P. 236—240 (in Russian).

DOI: 10.17586/0021-3454-2015-58-3-236-240