



СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБНОВЛЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Я. П. Грыцкив, Ю. С. Газнюк, М. С. Неделько, В. И. Кривко

Рассмотрены возможности усовершенствования и модернизации эмиссионных фотоэлектрических спектрометров производства Ленинградского оптико-механического объединения. Показана перспективность замены старых электронно-регистрирующих устройств контроллером многоканальных фотометрических систем с системой компьютерной обработки данных. Продемонстрированы преимущества модернизированных спектрометров и особенности их работы с программным обеспечением.

The possibilities of upgrading and modification of emission photoelectric spectrometers of production of Optical-Mechanical Works (St.-Petersburg) are shown. The prospects in replacement of the old electron-recording devices by a controller of multi-channel photometric systems and a system of computer processing of data are shown and advantages of updated spectrometers and specifics of their operation with a software are demonstrated.

Ключевые слова: модернизация; эмиссионные спектрометры; электронно-регистрирующие устройства; программное обеспечение; качество спектральных исследований

Постоянное повышение уровня современных технологий, используемых в области сварки и металлургии, выдвигает также новые требования к качеству, точности, оперативности контроля материалов по показателям структуры и химического состава. Поэтому и аналитическая измерительная техника должна совершенствоваться.

Аналитическая спектральная лаборатория создана в Институте электросварки им. Е. О. Патона более пятидесяти лет назад. Она предназначена для проведения спектральных исследований химического состава металлов и их сплавов, в частности чугунов, простых сталей, легированных и высоколегированных сталей, алюминиевых, медных, титановых, цинковых, магниевых, оловянных сплавов, а также металлических конструкций, сварных материалов, сварных швов, защитных покрытий. Спектральные исследования выполняют по заказу предприятий Украины, зарубежных стран.

Спектральная лаборатория лишь до 1985 г. постоянно пополнялась новыми приборами. Сейчас она укомплектована такими средствами аналитической измерительной техники, как оптический эмиссионный спектрометр «Спектровка-1000» (модель DV-4 фирмы «Baig», 1985 г. (рис. 1); вакуумная фотоэлектрическая установка ДФС-51-2400, 1983; две установки фотоэлектрические ДФС-36-1800, 1973 и 1979 гг.; установка фотоэлектрическая ДФС-10М, 1963 г. Однако за два последних десятилетия появились новые современные приборы, прежде всего

в области электронной регистрации спектров и аналитического программного обеспечения, что позволило существенно улучшить качество измерений.

Наилучшим вариантом для лаборатории было бы приобретение нового современного спектрального оборудования за рубежом, например оптического эмиссионного спектрометра Spectrolab M, GDOS-спектрометра высокой разрешающей способности с тлеющим разрядом Spectroma GDA 750 HP фирмы «Spectro» (Германия), но из-за высокой стоимости (сотни тысяч гривен) эти покупки в ближайшее время невозможны.

Отметим, что особенностью имеющихся в лаборатории спектрометров советского производства Ленинградского оптико-механического объединения (ЛОМО) является высококачественная оптическая система, не хуже аналогичных систем современных приборов мирового уровня, в частности по показателям обратной линейной дисперсии и разрешающей способности спектральных линий. К тому же часть спектрометров в лаборатории оснащена специализированными генераторами (уникальными разработками Института электросварки), позволяющими увеличивать возможности спектрального анализа высоколегированных сталей и сверхтонких фольг в сравнении с зарубежными аналогами. В результате было принято решение о том, что наиболее реальным, дешевым и при этом самым эффективным на данный момент способом обновления имеющегося в лаборатории спектрального оборудования является его модернизация, т. е. установка современных электронно-регистрирующих систем и систем компьютерной обработки данных, способс-



Рис. 1. Оптический эмиссионный спектрометр «Спектровак-1000»

твующих выполнению спектральных исследований на уровне международных стандартов.

На протяжении последних лет модернизировали фотоэлектрические установки ДФС-51, ДФС-10М, ДФС-36. В ближайшее время начнется модернизация второго спектрометра ДФС-36. При модернизации каждого спектрометра осуществляли замену старого электронно-регистрирующего устройства производства ЛОМО (например ЭРУ-18-1 спектрометра ДФС-51) контроллером многоканальных фотометрических систем КМС-1-1 с блоком питания и компьютером с программным обеспечением (рис. 2). Производили частичную замену старых фотоэлектрических умножителей новыми, а также профилактический ремонт полихроматоров, их перенастройку на необходимые аналитические линии.

Кроме того, усовершенствован предметный столик вакуумного спектрометра ДФС-51. Накладная пластина этого столика с отверстием диаметром 19 мм, при анализе плотно закрываемым образцом, заменена накладной пластиной со специальной проточкой диаметром 18×1 , которая дополнительно через уплотняющее резиновое кольцо закрывается электроизолирующим кольцом из нитрида бора толщиной 0,7 мм, что ограничивает поверхность эмиссионного возбуждения образца диаметром всего 8 мм (рис. 3). Уменьшение площади разряда способствует повышению его стабильности и улучшению сходимости аналитических сигналов интенсивностей спектральных линий, сокращает длительность обжига образцов, в результате чего появляется возможность анализировать образцы меньших размеров и экономно использовать их поверхность.

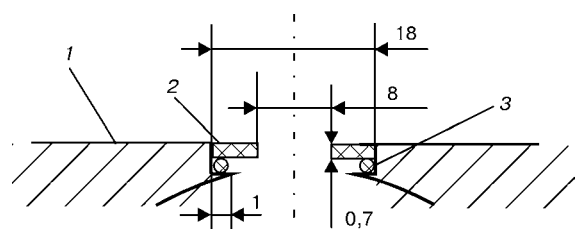


Рис. 3. Схематическое изображение накладной пластины предметного столика с ограничительным и уплотняющим кольцами в поперечном разрезе: 1 — накладная пластина с отверстием; 2 — кольцо из нитрида бора; 3 — резиновое кольцо



Рис. 2. Модернизированный спектрометр ДФС-51

Изолирующее кольцо из нитрида бора является термостойким и имеет длительный срок эксплуатации.

На рис. 4 показано ограничительное кольцо на поверхности образца с пятнами, полученными после обжига с кольцом и без него.

Остановимся подробнее на основной части модернизации. Как уже отмечалось, оптические блоки спектрометров производства ЛОМО остаются конкурентоспособными и при нынешнем уровне развития спектральной техники. Безнадёжно устарели только регистрирующие устройства, созданные на элементной базе электронных ламп. Главными их недостатками являются большие затраты времени и неудобство в управлении процессом анализа, поскольку приходится вручную собирать и обрабатывать полученную аналитическую информацию (для ДФС-10, ДФС-36 визуально снимаются интенсивности по гальванометру с дальнейшим построением на бумаге градуировочных графиков), т. е. на точности анализа серьезно влияет субъективный фактор.

Кроме того, автоматическое управление работой, обработкой информации, полученной при проведении спектрального анализа, контроль за состоянием системы осуществляется устаревшими вычислительными комплексами (ДФС-51). Также отмечается значительное тепловыделение систем регистрации, влияющее на термостабилизацию оптики (дрейф градуировок в течение суток). На всех модернизированных спектральных приборах ста-

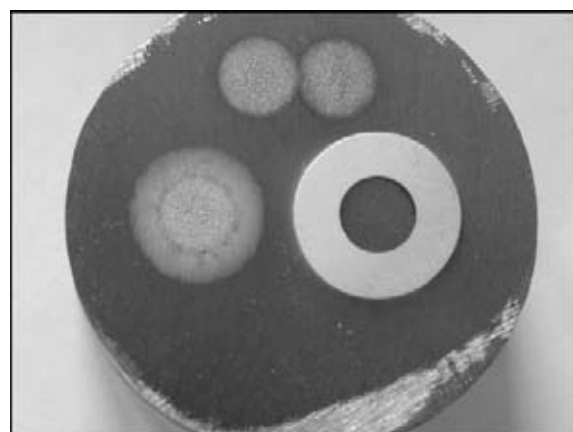


Рис. 4. Ограничительное кольцо



рые системы регистрации заменяют малогабаритным электронно-регистрирующим устройством на базе одноплатного контроллера КМС и универсального блока питания.

Контроллер КМС предназначен для работы в составе многоканальных спектрометров эмиссионного анализа совместно с IBM совместимыми персональными компьютерами. Он выполняет функции управления разными частями спектрометра, сбора и первичной обработки информации (измерение аналитических сигналов), тестирования, а также обмен командами и данными с компьютером. Непосредственное управление спектральным анализом и обработка его результатов осуществляются с помощью программы QUANT1 на компьютере, соединенном со спектрометром через контроллер.

Программа QUANT1 позволяет аналитику-спектроскописту осуществлять следующие операции.

Контроль спектрометра и его системы регистрации. Существуют четыре режима контроля:

профилирование — для проверки и корректировки положения спектральной линии относительно выходной щели спектрометра;

электрический — для проверки работы и стабильности электронной части системы регистрации, кроме фотоэлектрических умножителей (ФЭУ);

фотоэлектрический — для контроля системы регистрации, включая ФЭУ, по сигналу специальной фотометрической лампы, находящейся в середине полихроматора;

аналитический — для контроля стабильности работы спектрометра, включая генератор. Во всех режимах можно задавать любой набор контролируемых каналов. В зависимости от режима задаются напряжение, продолжительность обжига и экспозиции, абсолютный или относительный режимы контроля.

Задание разной продолжительности обжига и экспозиции для различных химических элементов. Такая функция программы особенно полезна, если в анализируемом сплаве присутствуют элементы, легко и быстро испаряющиеся на первых секундах обжига, и дальнейший выход элемента в электрический разряд уменьшается. В то же время существуют химические элементы, для эффективного выхода которых в плазму разряда необходимо более длительное время для разогрева места обжига. Поэтому момент начала и завершения экспозиции полезного сигнала для таких элементов существенно отличается. Программа и контроллер позволяют индивидуально задавать продолжительность предварительного обжига, после которого включается интегратор накопления полезного сигнала от излучения требуемого химического элемента на индивидуально заданное оператором время.

Регистрация стандартных образцов, градуировка спектрометра и проведение анализа с получением результата непосредственно в процентах концентрации. При использовании программы QUANT1 спектроскопист создает аналитические программы или работает с уже созданными. При разработке

новой программы операции выполняют в такой последовательности:

задание названия программы;

выбор режима, в котором будут анализироваться спектральные линии (абсолютном или относительном);

выбор линии сравнения и элементов, анализируемых относительно этой линии;

задание времени обжига и экспозиции для разных химических элементов;

проведение регистрации стандартных образцов-эталонов (в этом режиме регистрируются интенсивности линий стандартных образцов);

градуировка спектрометра.

Градуировку производят путем подбора полинома, связывающего концентрацию элемента с интенсивностью сигнала в соответствующем канале. Удобство программы QUANT1 заключается в возможности задания паспортных концентраций эталонов в отдельном файле tabcon.txt, из которого автоматически выбираются концентрации стандартных образцов, зарегистрированных в конкретной аналитической программе. Это позволяет избежать многократного введения концентраций элементов эталонов при создании новых аналитических программ.

Для каждого элемента аналитик-спектроскопист может выбрать линейный или логарифмический масштаб градуировочной зависимости, степень полинома.

Возможен также учет взаимного влияния элементов путем добавления к полиному аддитивных или мультипликативных членов, содержащих интенсивности элементов, которые влияют на другие элементы. Результаты регистрации стандартных образцов, градуировки, анализа выводятся на монитор, а при необходимости — на принтер. Важным плюсом программы является возможность работы непосредственно с градуировочным графиком: двигаться по точкам, соответствующим различным образцам; удалять образцы, «выпадающие» из графика; изменять масштаб; накладывать текст на график.

Приведем примеры использования программы QUANT1:

программа исследования образцов высоколегированных сталей (эталонные образцы 129-1-129-4, 463, 467; 14... 18 % Cr, 8... 12 % Ni; значения концентраций хрома 14,07; 16,5; 17,77; 17,79; 18,0; 18,3; спектрометр ДФС-51). Длительность обжига и экспозиции для всех элементов одинаковое: обжиг — 15 с, экспозиция — 8 с; элемент градуировки — хром. Градуировочная кривая (рис. 5), аппроксимирующая набор экспериментальных точек с минимальным среднеквадратическим отклонением, выражается формулой

$$[Cr1] = -1,894E0 + 3,599E1\{Cr1\},$$

где $\{Cr1\}$ — отношение интенсивности аналитической линии хрома к интенсивности линии сравнения (железо); $[Cr1]$ — массовая доля хрома в высоколегированной стали, %;

спектральный анализ фосфора в оловянных бронзах. Методика отработана на модернизированном дифракционном спектрометре ДФС-10М. Ис-

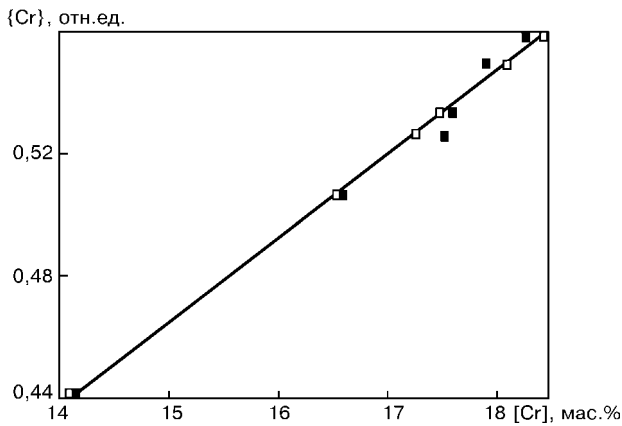


Рис. 5. Градуировочный график для хрома в высоколегированных сталях типа X18H10T; ■ и □ — соответственно паспортные и расчетные точки для стандартных образцов

пользовали комплект стандартных образцов РВ 1Е, РВ 2Д, РВ 3Е, РВ 4Д, РВ 5С фирмы МВН, в которых содержание олова изменяется в пределах 3,2... 12,0 %, свинца — примерно 0,23... 0,95 %, цинка — около 0,17... 0,65 %. Значения концентраций фосфора 0,915; 0,51; 0,25; 0,11; 0,01. Градуировочный график для количественного эмиссионного спектрального анализа фосфора в оловянных бронзах приведен на рис. 6. Длительность предварительного обжига составляет 40 с, экспозиции — 30 с. Полученные экспериментальные данные в этом случае аппроксимированы полиномом в логарифмическом масштабе с эмпирическим учетом фона (именно учетом фона объясняется нелинейность графика)

$$\ln [P] = 0,567 + 0,935 \ln (\{P\} - 0,668),$$

где $\{P\}$ — отношение интенсивности аналитической линии фосфора к интенсивности линии сравнения (канал неразложенного света); $[P]$ — концентрация фосфора в сплаве.

Проведение коррекции градуировочных графиков по интенсивности или концентрации с использованием одного или двух стандартных образцов для каждого элемента. Коррекцию производят по формуле линейной зависимости $X_C = AX_0 + B$, где X_0 — интенсивность (или концентрация в зависимости от способа коррекции) до проведения коррекции; X_C — откорректированная интенсивность; A и B — коэффициенты. В результате коррекции произойдет сдвиг и изменится наклон градуировочного графика. Если градуировку проводили в логарифмическом масштабе, изменения градуировочного графика будут значительно сложнее и не сведутся только к сдвигу и изменению наклона.

Отметим, что этот режим применяется наиболее часто, потому что позволяет использовать для коррекции графиков значительно меньшее количество эталонов, чем при создании программы, особенно когда она большая и объединяет несколько комплектов стандартных образцов.

Построение кривых обжига (зависимости интенсивности выбранной линии от времени) для оптимизации длительности обжига и экспозиции.

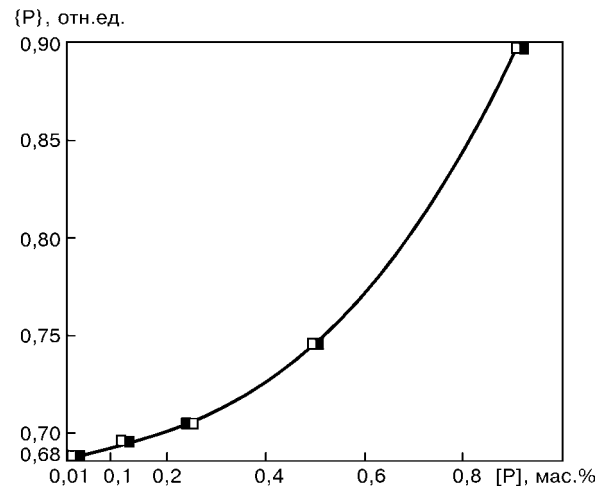


Рис. 6. Градуировочный график для фосфора в оловянных бронзах

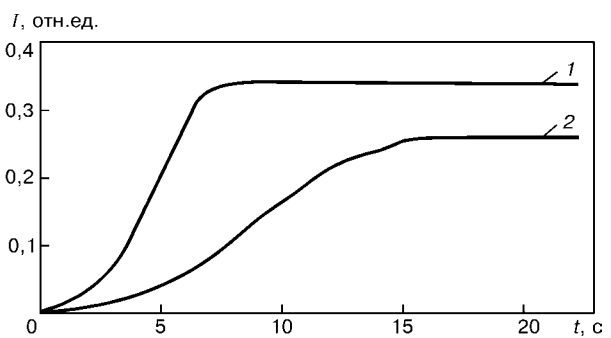


Рис. 7. Кривые обжига (обозн. поз. 1, 2 см. в тексте); I — интенсивность; t — длительность обжига

Проиллюстрируем использование этого режима на практике (рис. 7).

Кривая 1, соответствующая хрому, максимума и стабильности интенсивности достигает при $t = 9$ с; кривая 2 (кремний) — при $t = 17$ с.

Таким образом, модернизация фотоэлектрических спектрометров выпуска 1970–1990-х гг. с заменой системы фотоэлектронной регистрации малогабаритным электронно-регистрирующим устройством на базе одноплатного контроллера КМС с обслуживанием IBM совместимым ПК позволяет значительно облегчить управление процессом спектрального анализа, повысить его оперативность. Благодаря компьютерной обработке данных фактически удается избавиться от субъективного фактора при аппроксимации экспериментальных данных, устранить негативное тепловое влияние системы регистрации на оптические системы спектрометров, сократить энергетические затраты. Это позволяет значительно увеличить объемы спектральных исследований с одновременным повышением уровня их выполнения. Точность и стабильность измерений будут соответствовать международным стандартам.

Дополнительным преимуществом при проведении модернизации для украинских предприятий является наличие квалифицированных специалистов в фирме «Блик» (Запорожье). Стоимость модернизации составит всего несколько десятков тысяч гривен.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 31.03.2005