

Спектрометр для анализа металлов «Гранд-Эксперт». Современное состояние и аналитические возможности

***В.Г. Гаранин**

ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, д. 1

*Адрес для переписки: Гаранин Виктор Геннадьевич, E-mail: vs@vmk.ru

Поступила в редакцию 22 сентября 2021 г., после доработки – 11 октября 2021 г.

В статье приведены характеристики современного спектрометра для анализа металлов и сплавов «Гранд-Эксперт» с обновленной оптической схемой и новым анализатором спектров, которые позволили решить широкий круг аналитических задач. Рассмотрены аналитические возможности спектрометра на примере анализа сталей, высокочистых меди и алюминия. Для каждой основы обновленная оптическая схема позволила реализовать новые возможности в части контроля однородности материала пробы и наличия на поверхности анализируемых образцов микровключений, а также определения в чистых металлических основах низких содержаний примесей. В спектрометре применяется современный полупроводниковый искровой генератор с регулировкой частоты, силы тока и длительности отдельных искровых импульсов. Получены спектры металлических образцов для отдельных искровых импульсов в режиме реального времени для исследованной пробы. Для выбора оптимальных параметров градуировочных характеристик проверена работа спектрометра в разных режимах и с разным временем экспозиций. Компьютерное управление обеспечивает полную синхронизацию установки режимов генератора, подачи аргона и регистрации спектров. Для сталей выбраны режимы обыскривания с высокой стабильностью интенсивностей спектральных линий и концентраций основных определяемых элементов. Для чистых металлов (меди и алюминия) выбраны режимы обеспечивающие низкие пределы обнаружения элементов-примесей и хорошую стабильность получаемых результатов.

Ключевые слова: оптическая спектрометрия, атомно-эмиссионный, спектрометр, анализатор спектров, МАЭС, определение состава металлов.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2021, vol. 25, no. 4, pp. 308-312

DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.008

Grand-Expert spectrometer for metal analysis: current status and analytical capabilities

***V.G. Garanin**

VMK-Optoelektronika, ul. Akademika Koptyuga 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

*Corresponding author: Victor G. Garanin, E-mail: vs@vmk.ru

Submitted 22 September 2021, received in revised form 11 October 2021

This paper presents the characteristics of the modern Grand-Expert spectrometer for the analysis of metals and alloys. The spectrometer has an updated optical scheme and a new spectrum analyzer to solve a wide range of analytical tasks. The analytical capabilities of the spectrometer were investigated for the analysis of steels and high-purity copper and aluminum as an example. For each of the bases, the updated optical scheme made it possible to realize new opportunities for controlling the homogeneity of the sample material and the presence of micro-inclusions on the sample surface and for determining low impurity contents in the pure metal bases. The spectrometer uses a modern semiconductor spark generator with adjustable frequency, current intensity, and duration of individual spark pulses. Spectra of metal samples for individual spark pulses were obtained in real time for the investigated sample. The operation of the spectrometer in different modes and with different exposure times was tested to select the optimal parameters of calibration characteristics. Computer control provides full synchronization of the generator mode setting, argon feeding, and spectrum registration. For steels, we selected sparking modes with high stability of spectral line intensities

and analyte concentrations, and for pure metals (copper and aluminum), modes providing low detection limits of impurity elements and good stability of the results.

Keywords: optical spectrometry, atomic-emission spectrometer, spectral analyzer, MAES, determination of metal composition.

ВВЕДЕНИЕ

Современный атомно-эмиссионный спектральный анализ – один из наиболее информативных и оперативных многоэлементных методов анализа. Разные варианты атомно-эмиссионного анализа широко применяют для контроля технологических процессов и готовой продукции на предприятиях цветной и черной металлургии, в машиностроении, в атомной, автомобильной, авиационной промышленности, в геологии, при обогащении руд полезных ископаемых, в криминалистической экспертизе и в других областях народного хозяйства.

Один из самых популярных прямых методов экспресс-анализа металлов – искровой спектральный, когда поверхность металлической пробы обыскривается в атмосфере аргона, а стабильность искрового промежутка и рабочей атмосферы искрового разряда создают условия для получения хорошо воспроизводимых условий возбуждения атомно-эмиссионных спектров.

Спектрометр «Гранд-Эксперт» уже был представлен [1–4] как прибор для определения состава сплавов на основе железа, алюминия, меди, титана, магния. Его первая конструкция обеспечивала регистрацию спектров и уверенное определение низких и средних диапазонов концентраций примесных и легирующих элементов в сплавах и чистых металлах. После обновления конструкции и оптической схемы следует свежими экспериментальными данными и новыми аналитическими результатами подтвердить применимость спектрометра к решению известных задач, а также расширить область применения новыми объектами анализа – сплавами и чистыми металлами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В 2017 году была представлена [5] новая модификация оптической схемы вакуумной части спектрометра с улучшенными линзами и обновленными анализаторами МАЭС повышенной чувствительности на базе фотодетекторов БЛПП-2000.

Обновление конструкции и оптической схемы дало возможность получить новые аналитические результаты и расширить область применения спектрометра «Гранд-Эксперт». Для сталей, чугунов, медных и алюминиевых сплавов появилась возможность во время обычного анализа, наряду с определением широкого круга элементов, получить дополнительную информацию о статистическом распределении микровключений [6], что, с одной стороны, характеризует однородность состава сплава, а с другой стороны, позволяет более пол-

но охарактеризовать наличие и состав дефектов структуры.

Повышенная чувствительность детекторов обеспечила оптимизацию условий возбуждения спектров меди и алюминия с заметным уменьшением доли тепловой энергии, а также снижением переноса материала пробы на поверхность вольфрамового противоиэлектрода.

Оптимизация условий обеспечила проведение трех измерений одной пробы чугуна в течение одной минуты с учетом перестановки образца и времени сохранения спектра в памяти компьютера и проведения всех вычислений. Применяли следующие операционные параметры: режим обыскривания проб – частота 400 Гц, длительность импульса 100 мкс, ток 100 А; режим регистрации спектра – продувка 2 с, обжиг 5 с, экспозиция 3 с.

Кроме вычисления концентраций и обработки статистических данных, в памяти компьютера для выбранных спектральных линий сохраняется спектр от каждого искрового импульса, это возможно именно при базовой экспозиции 2.5 мс, когда в секунду производится 400 искровых импульсов и каждый регистрируется как один спектр.

На рис. 1 приведена гистограмма интенсивности линии углерода в двух образцах ГСО и одном образце листовой стали 08пс с близкими содержаниями основных определяемых в таких марках сталей элементов – углерода, кремния, никеля, марганца, хрома, никеля и т.д., но заметно отличающимися по характеру обыскривания. Специально приготовленные ГСО РГ28а и УГ1и показывают картину, характерную для равномерного распределения определяемого элемента, а в образце стали 08пс поступление углерода в разряд характерно для ситуации с зонами перераспределения концентрации углерода при сильной механической деформации сталей [7].

Практическое применение таких режимов анализа для сталей потенциально поможет как определить количественный состав, так и выявить металл с большим или меньшим количеством дефектов структуры, проводить расширенный контроль работы, например, прокатных станов, в ходе одной аналитической процедуры.

В качестве примера процедуры контроля стабильности состава приведем результаты измерений образца стали 1фм8, который обладает достаточно большой поверхностью для однократного измерения большого числа параллельных после одной процедуры шлифовки. Применяли следующие операционные параметры: режим обыскривания проб – частота 200 Гц, длительность импульса 80 мкс, ток 100 А; режим регистрации спектра: продувка 4 с, обжиг 8 с, экспозиция 10 с.

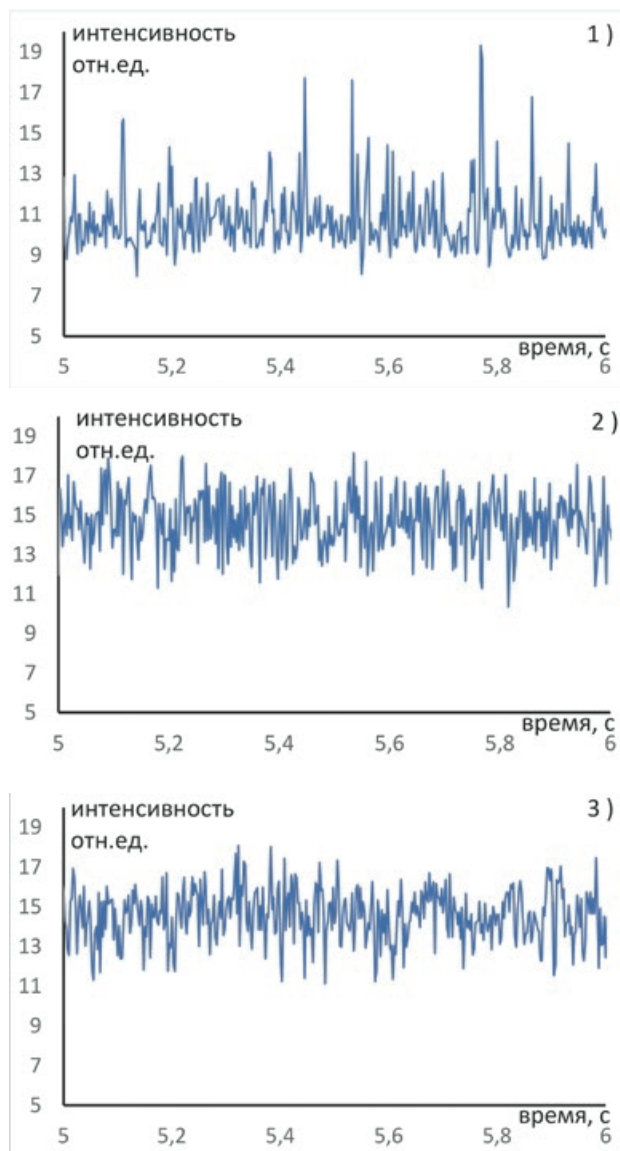


Рис. 1. Гистограмма распределения интенсивности линии углерода во времени: 1 – образец листовой стали 08пс, 2 – ГСО РГ28а, 3 – ГСО УГ1и.

Fig. 1. Histogram of the carbon line intensity distribution in time: 1 – 08пс steel plate sample, 2 – РГ28а standard sample, 3 – УГ1и standard sample.

Измерения проводили в течение одной недели по одному или два раза в день, в итоге получены 6 групп измерений по 13 параллельных каждая. Градуировочный график использован единый для всех групп измерения, без переградуировки и коррекции. Искровой штатив чистился от следов нагара штатными средствами. Основная линза оптической схемы оставалась на месте, поскольку заметные перемены в работе спектрометра отсутствовали.

В табл. 1 видно хорошее совпадение результатов, низкие значения ОСКО, согласующиеся с нормативными требованиями для анализа сталей (ГОСТ 54153-2010 Сталь. Метод атомно-эмиссионного анализа)

Еще один способ проверки стабильности работы спектрометра – измерение абсолютной интенсивности спектральных линий основы. Для этого провели измерения комплекта образцов состава для сталей марки 30ХГСНА. Поверхность четырех образцов в виде брусков 16×16 мм несколько раз затачивали и получали спектры для достижения 60 параллельных измерений. Применяли следующие операционные параметры: режим обыскривания проб – частота 400 Гц, длительность импульса 100 мкс, ток 80А; режим регистрации спектра: продувка 2 с, обжиг 6 с, экспозиция 8 с; базовая экспозиция: 2.5 мс, каждый спектр соответствует одному искровому импульсу.

Далее были выбраны одиночные спектральные линии железа средней интенсивности и свободные от наложений других элементов. В итоговый расчет включены измерения интенсивностей 78 спектральных линий железа для участка спектра 229-347 нм. На гистограмме (рис. 2) показано распределение величин ОСКО – среднее значение составляет 1.9, а количество заметно отклоняющихся от среднего величин составляет малую величину. Следует учесть, что эти спектральные линии получены в условиях изменения концентраций легирующих и примесных элементов, что дополнительно подтверждает высокую стабильность обновленной оптической схемы передачи света из межэлектродного промежутка на детектор и системы возбуждения спектров спектрометра «Гранд-Эксперт».

Измерение абсолютных интенсивностей спектральных линий с минимальными погрешностями позволяет применять ГСО для проведения поверки (по ВМКО.157 МП) анализаторов МАЭС в части измерения СКО и ОСКО по пункту «7.5 Проверка значения СКО интенсивности спектральной линии при интенсивности линии менее 1 % и относительного значения СКО интенсивности спектральной линии при интенсивности линии более 1 %». В частности, предельное значение ОСКО должно составлять 3 %, что, очевидно, вполне выполняется в представленных условиях на спектрометре «Гранд-Эксперт».

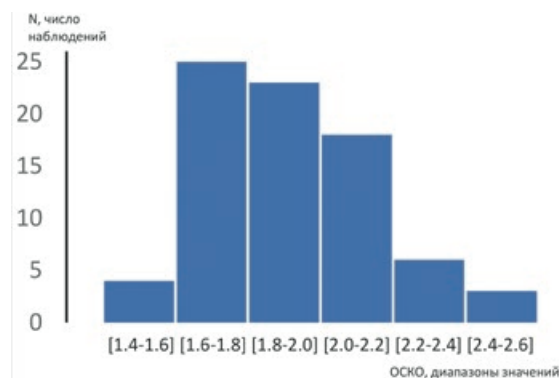


Рис. 2. Распределение σ_r (ОСКО) для интенсивностей 78 выбранных линий железа в спектрах сталей марки 30ХГСНА.

Fig. 2. Distribution of σ_r for intensities of 78 selected iron lines in the spectra of 30ХГСНА steel.

Таблица 1

Результаты проверки стабильности измерений образца стали 1ФМ8

Table 1

Stability test results for a 1ФМ8 steel sample

Элемент		C 193.027 нм		Si 212.412 нм		Mn 288.667 нм		Cr 282.238 нм	
Концентрация $C_{\text{пасп.}}$ % мас.		0.552		0.360		0.919		0.249	
Дата изме- рения	$N_{\text{изм}}$	$C_{\text{ср.}}$ % мас.	σ_r %	$C_{\text{ср.}}$ % мас.	σ_r %	$C_{\text{ср.}}$ % мас.	σ_r %	$C_{\text{ср.}}$ % мас.	σ_r %
15 апреля	14	0.552	1.0	0.360	1.8	0.919	0.97	0.249	0.77
16 апреля	14	0.545	1.3	0.365	1.5	0.908	0.6	0.249	0.58
17 апреля	13	0.548	1.0	0.359	0.94	0.908	0.76	0.253	1.0
17 апреля	13	0.547	0.97	0.350	1.3	0.910	0.82	0.251	1.8
18 апреля	13	0.552	1.3	0.350	1.2	0.939	0.89	0.250	1.6
18 апреля	13	0.544	1.4	0.351	0.93	0.933	1.1	0.254	1.3
Элемент		Ni 230.248 нм		Cu 212.298 нм		S 180.669 нм		P 178.222 нм	
Концентрация $C_{\text{пасп.}}$ % мас.		0.286		0.215		–		–	
Дата изме- рения	$N_{\text{изм}}$	$C_{\text{ср.}}$ % мас.	σ_r %	$C_{\text{ср.}}$ % мас.	σ_r %	$C_{\text{ср.}}$ % мас.	σ_r %	$C_{\text{ср.}}$ % мас.	σ_r %
15 апреля	14	0.286	0.70	0.215	0.96	0.0167	6.7	0.0480	3.4
16 апреля	14	0.291	0.54	0.218	0.89	0.0169	6.5	0.0478	2.7
17 апреля	13	0.288	0.80	0.217	0.89	0.0164	5.1	0.0470	4.2
17 апреля	13	0.283	0.56	0.218	1.3	0.0168	5.5	0.0460	3.7
18 апреля	13	0.301	0.55	0.217	0.76	0.0174	5.9	0.0439	3.0
18 апреля	13	0.293	0.67	0.218	1.2	0.0162	5.0	0.0453	3.4

Еще одна важная аналитическая задача – определение состава чистых и высокочистых металлов: меди и алюминия. В частности, при определении примесного состава меди существует ряд элементов-неметаллов, для которых важно получить минимальные пределы обнаружения – Te, Bi, Sb, Se. ГОСТ 31382-2009 на методы анализа меди требует при прямом искровом анализе обеспечить пределы обнаружения для этих элементов на уровне $0.5 - 1 \cdot 10^{-4}$ % мас.

В качестве примера соответствия требованиям ГОСТ 31382-2009 рассмотрим 8 параллельных измерений на уровне предела обнаружения в ГСО VSMB-5 для мышьяка по линии 197.199 нм. При значении среднего содержания менее $2 \cdot 10^{-4}$ % мас. допустимое расхождение для двух параллельных определений составляет $4 \cdot 10^{-5}$ % мас., а фактическая разность между максимальным и минимальным значениями составляет $2.7 \cdot 10^{-5}$ % мас. (табл. 2).

Аналогичная картина соответствия наблюдается при определении теллура по линии 185.666 нм: при значении среднего менее $3 \cdot 10^{-4}$ % мас. допустимое расхождение для двух параллельных определений составляет $5 \cdot 10^{-5}$ % мас., а фактическая разность

Таблица 2

Сопоставление параллельных измерений фоновых значений теллура и мышьяка в образце чистой меди VSMB-5

Table 2

Comparison of parallel measurements of background values of tellurium and arsenic in a VSMB-5 pure copper sample

№ п/п	As	Te
	197.199 нм	185.666 нм
1	$2.15 \cdot 10^{-5}$	$1.72 \cdot 10^{-5}$
2	$4.37 \cdot 10^{-5}$	$2.91 \cdot 10^{-5}$
3	$2.38 \cdot 10^{-5}$	$1.97 \cdot 10^{-5}$
4	$3.14 \cdot 10^{-5}$	$6.43 \cdot 10^{-5}$
5	$1.62 \cdot 10^{-5}$	$1.41 \cdot 10^{-5}$
6	$2.56 \cdot 10^{-5}$	$3.24 \cdot 10^{-5}$
7	$1.88 \cdot 10^{-5}$	$3.19 \cdot 10^{-5}$
8	$3.23 \cdot 10^{-5}$	$2.33 \cdot 10^{-5}$
$C_{\text{ср.}}$ % мас.	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$
σ_r %	33	54

между максимальным и минимальным значениями составляет $5 \cdot 10^{-5}$ % мас.

По сравнению с ранее получаемыми результатами удалось при улучшении аналитических характеристик получить заметно меньшее запыление искрового штатива продуктами сгорания материала проб, а также снизить нагрев образцов после экспозиции.

Применяли следующие операционные параметры для медных образцов: режим обыскривания проб – частота 250 Гц, длительность импульса 75 мкс, ток 50 А; режим регистрации спектра: продувка 2 с, обжиг 20 с, экспозиция 10 с; базовая экспозиция – 100 мс, каждый спектр соответствует 25 искровых импульсам. Для алюминиевых образцов: режим обыскривания проб: частота 600 Гц, длительность импульса 75 мкс, ток 25 А; режим регистрации спектра – продувка 2 с, обжиг 20 с, экспозиция 16 с; базовая экспозиция: 200 мс, каждый спектр соответствует 120 искровых импульсам.

Следует обратить внимание на согласование времен базовой экспозиции и частоты следования искровых импульсов – в случае их соотношения 1 : 1 можно получить максимально полную статистическую информацию о распределении определяемых элементов по поверхности образца. А в режиме накопления большого числа искровых импульсов в одной экспозиции получается хорошее усреднение результатов. Интегрирование спектральной информации в одной базовой экспозиции приводит к уменьшению случайного шума, что особенно актуально при регистрации спектральных линий вредных примесных элементов, содержание которых должно быть ниже 10^{-4} % мас.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комбинируя в одном спектре два времени базовой экспозиции (с отношением до 100 раз) можно расширить диапазон определяемых концентраций, а также одновременно получить информацию о содержании на уровне предела обнаружения и распределении микровключений на поверхности зоны обыскривания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Определение состава металлов и сплавов на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт» / Гаранин В.Г. [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1, часть II. С. 115-123.
2. Гаранин В.Г. Применение спектрометра «Гранд-Эксперт» для определения состава металлов и сплавов на основе магния, титана и алюминия // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1, часть II. С. 79-88.
3. Куропятник И.Н. Использование вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» для опре-

- деления состава сталей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1, часть II. С. 88-91.
4. Куропятник И.Н. Стабильность результатов определения элементного состава сталей во времени при использовании вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1, часть II. С. 135-138.
5. Однолинзовая система освещения входной щели вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт» / Бокк Д.Н. [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1, часть II. С. 122-126.
6. Бокк Д.Н., Лабусов В.А. Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым возбуждением (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84, № 12. С. 5-19.
7. Мойсейчик Е.А. Распределение углерода и механизм теплообразования при холодном деформировании образцов из низкоуглеродистой стали // Вестн. Белорус. нац. техн. ун-та. 2010. № 5. С. 22-26.

REFERENCES

1. Garanin V.G., Zarubin I.A., Labusov V.A., Selunin D.O., Saushkin M.S. [Determination of metal and alloy composition on the vacuum atomic emission spectrometer "Grand-Expert"]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2012. vol. 78, no. 1, part II. pp. 115-123 (In Russian)
2. Garanin V.G. [Application of a «Grand-Expert» Spectrometer to Analysis of Metals and Alloys of Magnesium, Titanium and Aluminum Used in Aerospace Production]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2015, vol. 81, no. 1, pp. 79-88 (In Russian)
3. Kuropyatnik I.N. [The Use of Vacuum Atomic Emission Spectrometer «Grand-Expert» for Determination of Steel Composition]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2015. vol. 81, no. 1, Part II. pp. 88-91 (In Russian).
4. Kuropyatnik I.N. [Long-term stability of measurements of the elemental composition of steel using a vacuum atomic emission spectrometer «Grand-Expert»]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2019, vol. 85, no. 1, Part II, pp. 135-138 (In Russian). <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-135-138>
5. Bokk D.N., Labusov V.A., Zarubin I.A., Garanin V.G. [Single-Lens Entrance Slit Illumination System for a "Grand-Expert" Vacuum Spectrometer]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2017, vol. 83, no. 1, pp. 122-126 (In Russian)
6. Bokk D.N., Labusov V.A. [Determination of non-metallic inclusions in metal alloys by spark atomic emission spectrometry (review)]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2018, vol. 84 no. 12, pp. 5-19 (In Russian). <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-12-5-19>
7. Moisseitchik E.A. [Carbon distribution and mechanism of heat generation during cold deformation of low carbon steel samples]. *Vestnik Belorusskogo naztionalnogo tehničeskogo universiteta [Newsletter of Belarusian National Technical University]*, 2010, no. 5, pp. 22-26 (In Russian)