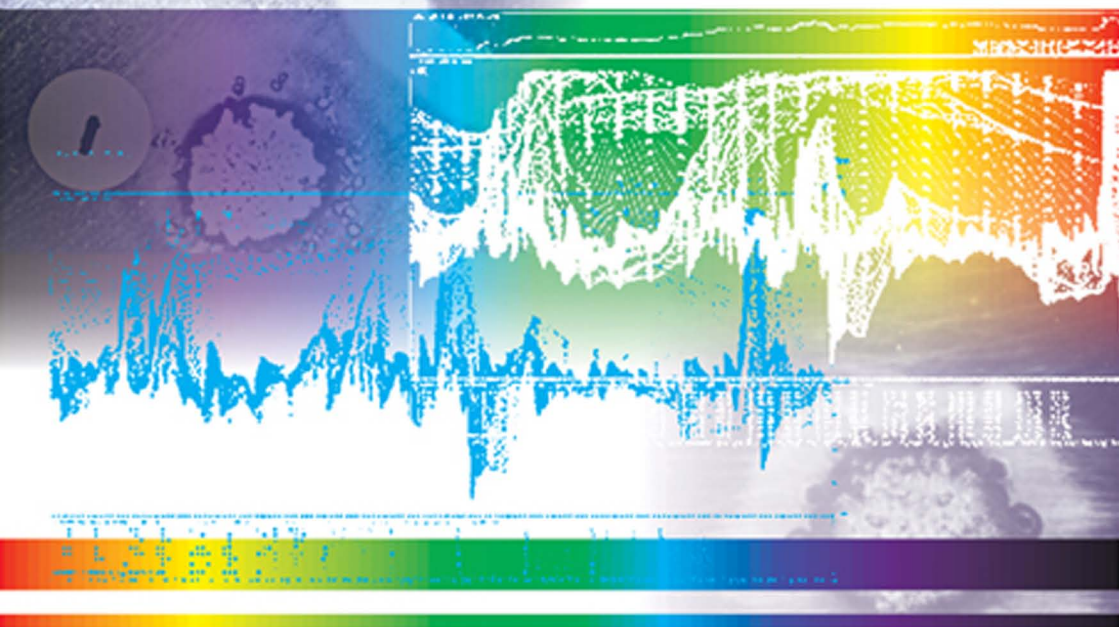




Е. И. Марукович
А. Г. Непокойчицкий

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ



УДК 543.423

Марукович, Е. И. Эмиссионный спектральный анализ / Е. И. Марукович, А. Г. Непокойчицкий ; Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т технологии металлов. – Минск : Беларус. навука, 2013. – 307, [1] с. – ISBN 978-985-08-1613-9.

Представлены результаты исследований закономерностей поступления вещества в плазму разряда применительно к требованиям совершенствования спектрального анализа. Рассмотрены образцы приборов и специальные изделия для сокращения времени пробоподготовки и анализа. На примерах показана перспективность применения средств вычислительной техники для получения спектральной информации и обработки результатов. Большое внимание уделено разработке новых и совершенствованию известных методик контроля толщины и элементного состава различных видов покрытий, контроля микроколичеств элементов в пробах.

Рекомендована для инженерно-технических работников предприятий, сотрудников НИИ, а также в качестве учебно-методического пособия для студентов соответствующих специальностей.

Табл. 24. Ил. 138. Библиогр.: 101 назв.

Р е ц е н з е н т ы:

доктор физико-математических наук, профессор В. И. Борисов,
доктор физико-математических наук А. Г. Анисович

ISBN 978-985-08-1613-9

© Марукович Е. И., Непокойчицкий А. Г.,
2013

© Оформление. РУП «Издательский дом
«Беларуская навука», 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие современной науки и техники требует применения чувствительных, точных и экономичных методов контроля химического состава различных материалов. Среди многочисленных физико-химических методов анализа элементного состава вещества значительное место отводится эмиссионному микро-спектральному анализу проб ограниченной массы благодаря его высокой чувствительности, точности и экспрессности.

Все возрастающие требования к качеству изделий, их долговечности и миниатюризации обуславливают необходимость дальнейшего совершенствования спектрального анализа. В известной мере это может быть достигнуто углубленным изучением закономерностей поступления материала проб в электроразрядную и лазерную плазму и температурного режима источника света для эмиссионного спектрального анализа. Значительная роль в этих процессах принадлежит применению приборов с фотоэлектрической регистрацией спектров, например программно-аппаратных комплексов, средств вычислительной техники и математических методов наименьших квадратов и полиномиальных математических моделей. Кроме этого, полезно знать и уметь эффективно использовать различные виды электрических разрядов и лазерного излучения, а также спектральную аппаратуру и специальные изделия, упрощающие пробоподготовку и проведение спектрально-аналитических исследований.

Существенное влияние на точность анализа оказывает способ перевода вещества в плазму разряда. Поэтому необходимо

учитывать ряд обстоятельств: способ отбора пробы, вид электрического разряда, конструкцию электродов, теплофизические свойства контролируемого образца и т. д. С целью снижения влияющих факторов целесообразно использовать пробы с ограниченным количеством вещества (дозированные пробы), а характер поступления вещества оценивать по так называемым кривым выгорания, которые описывают временное изменение интенсивности спектральных линий в процессе его атомизации. Благодаря малой концентрации пробы не проводится так называемый обжиг или обыскривание. Практически отсутствует реабсорбция спектральных линий. Это создает благоприятные условия для получения оптимального соотношения интенсивностей спектральных линий и фона. Все это несомненно влияет на точность и чувствительность анализа и создает благоприятные условия для теоретической оценки поступления вещества в плазму разряда и разработки на этой основе методик спектрального анализа. К пробам ограниченной массы следует отнести минимальные массы пробы, необходимые для анализа с микроколичеством контролируемых элементов. Применение спектрального анализа проб ограниченной массы особенно перспективно при производстве изделий новой техники, имеющей тенденцию к миниатюризации, к которой предъявляются высокие требования по надежности и долговечности. Все это обуславливает в какой-то степени необходимость систематизировать имеющиеся сведения по использованию эмиссионного спектрального анализа проб ограниченной массы.

С целью повышения чувствительности и точности микроспектрального анализа в книге приведена упрощенная теория перевода вещества в плазму электрического разряда в источниках света для спектрального анализа на основе изучения закономерностей формирования интенсивности спектральных линий. В качестве примера описан эффективный метод построения эмпирических градуировочных характеристик с использованием полиномиальных математических моделей. При этом снижается погрешность их построения, а следовательно, и погрешность результатов анализа.

Даны рекомендации для практического спектрального анализа проб ограниченной массы под действием электроразрядной плазмы и лазерного излучения. Описаны наиболее широко используемые виды электрических разрядов, а также электроразрядные, лазерные и лазерно-электроразрядные источники света и другая спектральная аппаратура.

Приведены методы локализации электрических разрядов на поверхности исследуемых образцов, подготовки проб к анализу и приспособления для формообразования торцов металлических электродов. Описаны универсальный и комбинированный штативы для экспрессного анализа под действием лазерного излучения и плазмы электрических разрядов.

Представлены экспериментальные результаты закономерностей перевода дозированного количества вещества при использовании различных видов электрических разрядов, а также показана возможность применения монолитных образцов в качестве эталонов при спектральном анализе. Рассмотрены некоторые закономерности формирования интенсивности спектральных линий при анализе проб, в которых имеет место взаимное влияние элементов на результаты анализа.

Приведен довольно обширный материал по спектральному анализу элементного состава и толщины покрытий на различных подложках, включений в металлах и сплавах под действием электрических разрядов и лазерного излучения. Приведены примеры применения эмиссионного спектрального анализа проб ограниченной массы в различных отраслях народнохозяйственной деятельности: металлургии, металловедения, биологии, медицины, криминалистики и др.

Несмотря на изменяющиеся в изданиях сведения по физике и технике спектрального анализа, приведенные в книге материалы, по нашему мнению, представляют определенную значимость и актуальность в настоящее время.

НЕКОТОРЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

В настоящее время трудно найти какую-либо отрасль народнохозяйственной деятельности, где бы не применялся эмиссионный спектральный анализ (ЭСА) благодаря его высокой чувствительности, точности и экспрессности. Однако все возрастающие требования к качеству производимой продукции (долговечность, надежность, миниатюризация, снижение стоимости и т. д.), несомненно, предопределяют необходимость постоянно совершенствования ЭСА.

Это может быть достигнуто углубленным изучением многих факторов, влияющих на формирование спектральных линий. Одним из них является изучение закономерностей перевода пробы контролируемого вещества в плазму электрического разряда. И так как этот процесс достаточно сложный, целесообразно его изучение начинать с более простых случаев, которые в известной мере не влияли бы на процесс формирования интенсивности спектральных линий. Для этого, в частности, рекомендуется использовать в исследованиях пробы вещества ограниченной массы (например дозированное количество), в которых контролируемые элементы находятся в микроколичествах.

Характер поступления вещества в плазму целесообразно изучать по так называемым кривым выгорания, которые характеризуют временной ход изменения интенсивности спектральных линий в процессе действия разряда.

Важным элементом для повышения точности ЭСА является строгое построение градуировочных графиков. Исследования показали целесообразность их применения для регрессивного ана-

лиза, который позволяет оценивать адекватность каждой модели и выбирать в качестве оптимального такое уравнение регрессии, которое обладает минимальной остаточной адекватностью.

В настоящей главе рассмотрены некоторые закономерности перевода вещества в плазму разряда в источниках света для спектрального анализа. Предлагается метод спектрального анализа по максимальной интенсивности спектральных линий и пути снижения влияния так называемых третьих элементов на примере анализа кремнистых латуней. Рассмотрен механизм поступления вещества в плазму при анализе элементного состава металлов и сплавов.

1.1. Метод количественного эмиссионного спектрального анализа по измерениям максимальной интенсивности спектральных линий в процессе выгорания вещества

При спектральном анализе часто применяется прием полного сжигания дозированного количества вещества, нанесенного на электроды. На основании метода «спектральных энергий» за меру концентрации элемента в пробе принимается интегральная интенсивность спектральной линии определяемого элемента, получаемая при полном сжигании взятого для анализа вещества.

Показано, что изменение интенсивности спектральной линии в процессе выгорания дозированного количества вещества при воздействии электрического разряда можно описать эмпирически полученной зависимостью [1, 2]

$$i = i_0 e^{-\alpha t} (1 - e^{-\beta t}), \quad (1.1)$$

где i – интенсивность спектральной линии; i_0 – интенсивность спектральной линии в начальный момент времени для случая мгновенного нарастания интенсивности; α и β – постоянные величины, соответственно характеризующие скорость выгорания вещества и скорость нарастания интенсивности спектральной линии и зависящие от условий анализа; t – время.

Интегральная интенсивность спектральной линии при полном выгорании вещества, согласно формуле (1.1):

$$I = \int_0^{\infty} i dt = i_0 \frac{\beta}{\alpha(\alpha + \beta)}. \quad (1.2)$$

Из формулы (1.1) следует также, что в процессе выгорания вещества интенсивность спектральной линии достигает максимального значения, равного

$$i_{\max} = i_0 \frac{\beta}{\alpha + \beta} \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta} \right)^{\alpha/\beta}, \quad (1.3)$$

а затем убывает.

Из сравнения формул (1.2) и (1.3) видно, что максимальная интенсивность пропорциональна интегральной интенсивности:

$$i_{\max} = i_0 \frac{\beta}{\alpha + \beta} \alpha \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta} \right)^{\alpha/\beta} I \alpha \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta} \right)^{\alpha/\beta}. \quad (1.4)$$

Таким образом, мерой концентрации определяемого элемента при количественном эмиссионном спектральном анализе может служить не только интегральная, но и максимальная интенсивность спектральной линии. Для регистрации максимума интенсивности спектральной линии используется прием регистрации спектра с разрешением во времени.

На основании существования аналогии между процессами выгорания дозированного количества вещества и процессами обжига начальная стадия последних, включая момент наступления максимальной интенсивности, может быть также описана формулой (1.1). Это дает основание применять предлагаемый метод не только для анализа дозированного количества вещества, но и для анализа монолитных образцов.

Наличие концентрационной чувствительности для максимальной интенсивности спектральной линии иллюстрируется рис. 1.1, где приведены изменения во времени интенсивности линии Zn I 481,0 нм для случая сжигания дозированного количества вещества и для случая обжига монолитных образцов медно-цинковых сплавов с различным содержанием цинка.

На рис. 1.2 представлены градуировочные кривые для количественного определения Cr, Ba, Zn, Mn, Ag и Pb в растворах и Mn, Cr, Zn и Ni в монолитных образцах, построенные по предлагаемому методу в координатах $\lg I_{\max} - \lg C$. Экспериментальные данные получены на фотоэлектрическом стилеметре ФЭС-1. Источником возбуждения спектра служил генератор с электронным управлением ГЭУ-1. Изменение интенсивности спектральной линии в процессе выгорания вещества записывалось на электронном потенциометре ЭПП-09. В качестве приемника излучения применялся фотоумножитель ФЭУ-18А.

Анализ растворов Mn, Pb, Zn проводился в режиме дуги переменного тока при токе 2–3 А и фазе поджига 90°; анализ Ag, Ba, Cr – в низковольтной искре емкостью 20–40 мкФ и нулевой индуктивностью.

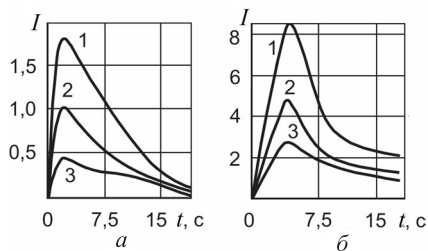
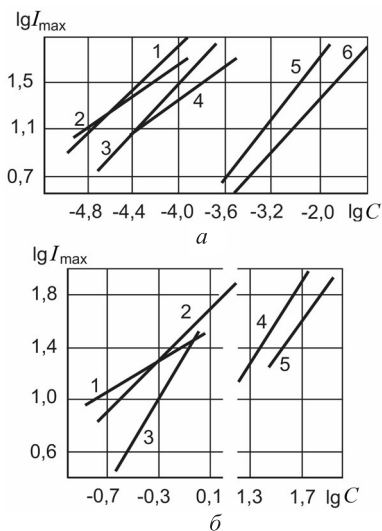


Рис. 1.1. Изменение интенсивности спектральной линии Zn I 481,0 нм в процессе выгорания дозированного количества вещества: *a* – 1 – $2 \cdot 10^{-5}$ г; 2 – 10^{-5} ; 3 – $5 \cdot 10^{-6}$ г и в процессе обжига монолитных образцов: *б* – 1 – 2%; 2 – 17; 3 – 7%

Рис. 1.2. Градуировочные графики: *a* – для анализа растворов (1 – Cr I 425,4 нм; 2 – Ba II 455,4; 3 – Zn I 481,0; 4 – Mn I 478,3; 5 – Ag I 520,9; 6 – Pb I 405,8 нм); *б* – для анализа монолитных образцов (1 – Mn I 478,3 нм (алюминиевый сплав, комплект эталонов № 7); 2 – Cr I 520,5; 3 – Mn I 478,3 (сталь, комплект эталонов № 5); 4 – Zn I 481,0 (медно-цинковый сплав); 5 – Ni I 471,4 нм (медно-никелевый сплав))

Исследуемые химические элементы наносились из раствора пробы в виде капель в лунки на медных электродах. Это обеспечивало при высыхании концентрацию сухого остатка на малой площади. Для прочного закрепления последнего использовался водный раствор сахарозы.

Монолитные образцы исследовали в полярных режимах дуги и низковольтной искры. Цинк анализировали в дуге при силе тока 1 А, марганец, хром и никель – в искре емкостью 20–40 мкФ и нулевой индуктивностью. Во всех случаях проба служила катодом. Данные режимы характеризуются локальностью поражения образца, что позволяет получать четко выраженные максимумы интенсивностей в начальный период действия разряда.

Подставными электродами для анализа растворов и монолитных образцов служили медные стержни, заточенные на конус. Аналитический промежуток устанавливался 1,5 мм.

Данная методика позволяла получить достаточно хорошую воспроизводимость результатов опыта.

Метод количественного эмиссионного спектрального анализа по максимальной интенсивности спектральной линии в процессе выгорания вещества позволяет повысить чувствительность и сократить время анализа по сравнению с обычными методами спектрального анализа, использующими интегральную интенсивность спектральных линий без разрешения спектров во времени.

Более высокая чувствительность спектрального определения по предлагаемому методу вытекает из того факта, что в процессе выгорания вещества в момент максимума интенсивности спектральной линии достигается максимальное отношение интенсивности линии к интенсивности фона. Это отношение меньше при обычных методах анализа, не применяющих временного разрешения при регистрации интенсивности спектра.

Сокращение времени в этом методе анализа обеспечивается отсутствием необходимости полного сжигания исследуемой пробы при анализе дозированного количества вещества. В случае анализа монолитных образцов отпадает необходимость в проведении предварительного обжига, так как определение

концентрации производится именно в начальной стадии обжига. Таким образом, в обоих случаях сокращается время экспозиции.

Следует отметить, что изменение интенсивности спектральных линий в процессе выгорания вещества, в том числе и максимальная интенсивность спектральных линий для монолитных образцов, зависит от процессов поступления вещества. Воспроизводимые градуировочные графики получаются в случае, когда наблюдается так называемое регулярное поступление вещества, т. е. когда имеет место прямая пропорциональная зависимость между концентрацией исследуемого элемента в образце и в облаке разряда.

При наличии взаимных влияний элементов «регулярное» поступление вещества нарушается и градуировочные графики не всегда являются прямолинейными. Такие зависимости наблюдаются в случае проведения спектрального анализа по максимальной интенсивности спектральных линий для кремнистых латуней и медно-никелевых бинарных сплавов. Таким образом, и в методе спектрального анализа по максимальной интенсивности спектральных линий необходимо учитывать взаимные влияния элементов.

1.2. О связи процессов выгорания дозированного количества вещества и обжига при спектральном анализе

Под действием электрического разряда поступление вещества в плазму происходит из некоторого ограниченного объема образца. Изменение состава пробы в зоне действия разряда в случае массивного электрода в некоторой мере компенсируется процессами диффузии вещества из глубины образца. Если диффузия незначительна, то процессы «обжига» и «обыскривания» имеют те же закономерности, что и процессы выгорания дозированного количества вещества. Экспериментальные данные подтверждают такое предположение.

Для исследования дозированного количества вещества использовался серноокислый цинк, раствор которого наносился на угольные электроды.

Процессы «обжига» и «обвыскривания» изучались на сплаве медь–цинк с содержанием цинка 47%. Все временные развертки спектра осуществлялись на фотоэлектрическом стилоскопе ФЭС-1.

Как видно из рис. 1.3, *а, б*, кривые изменения во времени интенсивности спектральной линии Zn I 481,0 нм подобны. Обе кривые имеют максимумы и медленно спадающие части. Для кривой выгорания дозированного количества вещества интенсивность линии цинка убывает быстрее, чем в случае обжига, что связано, по-видимому, с процессами диффузии цинка в зону действия разряда при использовании монолитного образца.

Подобные изменения интенсивности спектральных линий в процессе обжига наблюдали Пфундт и Кремпл [3] для компонентов стали (Mn, Gr, Si), в том числе и для железа. Для алюминиевых сплавов также наблюдаются аналогичные зависимости.

Процессы выгорания дозированного количества цинка и процессы обжига являются главным образом процессами непрерывного изменения концентрации химических элементов в зоне действия разряда. Если эти процессы прерывать, то после прерыва интенсивность спектральной линии очень быстро устанавли-

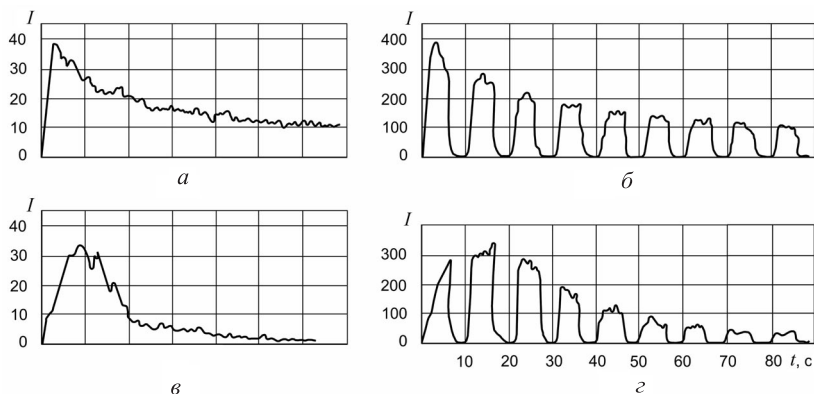


Рис. 1.3. Сравнение кривых обжига (*а*) и выгорания (*б*). Режим анализа: низковольтная искра, $C = 10,0$ мкФ, $I = 1$ А, $L = 0$, аналитический промежуток 2 мм. Латунь содержит 47 % цинка, дозированное вещество 0,02 мг цинка. Кривые (*в, з*) обжига и выгорания цинка при прерывистом действии разряда

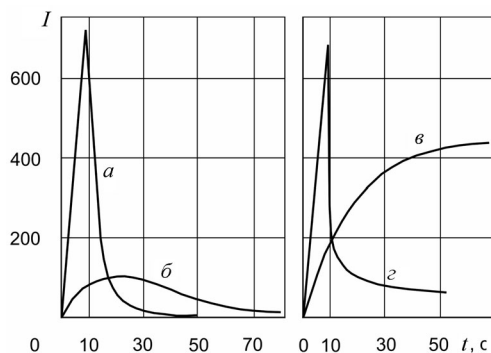


Рис. 1.4. Кривые выгорания дозированного количества цинка 0,02 мг (*а, б*) и обжига образца латуни, содержащего 47% цинка (*в, з*)

ливается на том же значении, которое она имела до перерыва. Это подтверждается данными, приведенными на рис. 1.3, *в, з*.

При нанесении дозированного количества вещества на малой площади интенсивность линии цинка имеет высокий максимум; при нанесении того же количества вещества на большей площади максимум становится меньшим по величине, а кривая имеет более пологий вид рис. 1.4, *а, б*. Аналогично, если кривая обжига латунного образца, содержащего 47% цинка, имеет пологий и растянутый вид (рис. 1.4, *в*), то при искусственном ограничении поверхности образца, поражаемого тем же разрядом, кривая обжига имеет высокий резкий максимум (рис. 1.4, *з*). Кривые изменения интенсивности усреднены по результатам пяти измерений. Интенсивность отложена в относительных единицах.

Таким образом, между процессами выгорания дозированного количества вещества и процессами обжига и обыскривания существует глубокая аналогия. Это дает возможность описывать процессы обжига эмпирической зависимостью (1.1) и применять метод спектрального анализа по максимальной интенсивности для контроля металлов и сплавов.

1.3. Исследование взаимных влияний элементов при спектральном анализе кремнистых латуней

Совершенствование методов эмиссионного спектрального анализа в ряде случаев затруднено из-за взаимного влияния элементов. Эти влияния проявляются в искажении концентрационной зависимости, вызванной присутствием в пробе дополнительных элементов. Наблюдаемые при этом искажения обусловлены нарушением так называемого регулярного поступления вещества. При регулярном поступлении вещества существует пропорциональная зависимость между концентрацией элемента в образце и в облаке разряда. Эти нарушения вызваны совокупностью процессов, протекающих как в самой газоразрядной плазме, так и на поверхности электродов [4].

Метод эмиссионного спектрального анализа по максимумам интенсивности спектральных линий успешно используется при проведении исследований по выбору и обоснованию рациональных путей снижения (или усиления) взаимных влияний элементов. Большим преимуществом этого метода является его экспрессность, которая позволяет проводить широкий круг исследований в короткие сроки.

Данный метод был применен при изучении влияния элементов в кремнистых латунях. Использовалась спектральная линия Zn I 481,0 нм (табл. 1.1).

Таблица 1.1. Химический состав образцов кремнистых латуней, %

Номер эталона	Медь	Цинк	Кремний
51	77,4	21,0	1,6
52	78,8	17,4	2,3
53	81,2	13,7	3,6
54	80,1	12,8	5,5

Исследования проводились в переменных и униполярных режимах дуги и искры, получаемых от генератора ГЭУ-1. В качестве подставных электродов использовались графитовые и алюминиевые стержни, заточенные на конус. Выбор указанных под-

ставных электродов был обусловлен тем, что при их использовании в одном и том же электрическом режиме наблюдаются существенные различия в ходе кривых обжига и обыскривания. Применение алюминиевых электродов в качестве подставных позволяет значительно усилить локализацию электрических разрядов по сравнению с угольными. Эффект обжига и обыскривания в этом случае завершается быстрее. Пятна поражений имеют различный вид. Площади поражений, полученные при алюминиевых и угольных противозэлектродах, измерялись после очистки их от нагара.

На рис. 1.5 приведены фотографии обыскренных поверхностей, полученных в режимах низковольтной искры и дуги при подставных угольных (*а, в*) и алюминиевых (*б, г*) электродах, заточенных на конус с углом заточки 30°. Аналитический промежуток во всех режимах составлял 1,5 мм. Емкость искры 40,0 мкФ. Из фотографий видно существенное различие в размерах и характере поражения образцов. Наибольшие площади поражений наблюдаются при использовании угольных электродов. В искре переменного тока и анодной полярности при обыскривании образца структура в поверхностном слое почти одинакова (рис. 1.5, *а*). Обыскренные поверхности покрыты сплошными окисными пленками с множеством точечных поражений. Площадь обыскривания при анодном включении образца примерно в 2 раза меньше площади, полученной в искре переменного тока. Число точечных поражений также меньше, и они расположены главным образом на периферии пятна, в то время как в искре переменного тока они имеются по всей поверхности. Это объясняется более высоким сопротивлением окалины в центре пятна в случае анодного режима.

В искре катодной полярности (образец – катод) с угольными электродами наблюдается наименьшая площадь поражения. Обыскренная поверхность в этом режиме характеризуется практически полным отсутствием окислов. На поверхности местами видны лишь отдельные точечные и окисные бугорки. Отличительной чертой поражений, полученных с подставными алюминиевыми электродами (рис. 1.5, *б*), является отсутствие во всех

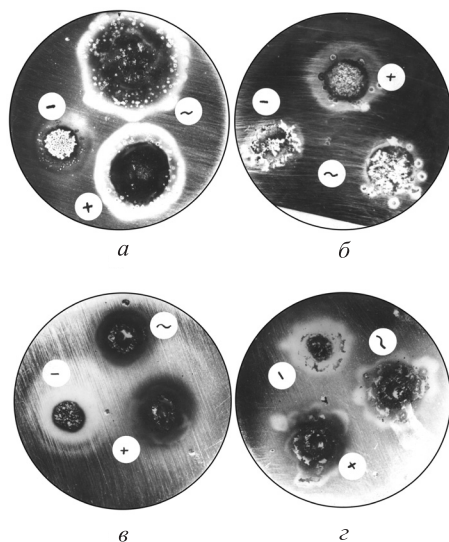


Рис. 1.5. Фотографии поражений образца электрическими разрядами: *а, в* – при подставных угольных электродах; *б, г* – алюминиевых (*а, б* – искровые режимы; *в, г* – дуговые). Очаги поражений: ~ – полученные в электрических разрядах переменной полярности; – – в катодных режимах (образец – катод); + – в анодных режимах (образец – анод)

режимах сплошных окислов по всей обыскренной поверхности. Пятна поражений представляют собой чередование окисленных и неокисленных участков образца. В искре переменного тока структура пораженной поверхности подобна структуре, полученной в катодном режиме.

Особенностью катодного режима с использованием подставных алюминиевых электродов является также то, что окисные образования на поверхности пятна очень сильно связаны с материалом самого сплава. Прочность окислов заставляет разряд воздействовать на свежие участки образца, вызывая взрывообразное поступление вещества с поверхности электродов.

На рис. 1.6 приведены аналитические графики, построенные в координатах логарифм максимальной интенсивности – логарифм концентрации для образцов кремнистых латуней. Макси-

мальная интенсивность аналитической линии Zn I 481,0 нм соответствует интенсивности в самые начальные моменты обжига и обыскривания исследуемых образцов. При более длительном действии разряда наблюдаются большие разбросы интенсивности и судить о величине максимальной интенсивности не представляется возможным. Каждая точка графиков соответствует среднему значению из пяти измерений. Графики построены с целью оценки влияния составляющих сплава на величину максимальной интенсивности линии цинка.

На рис. 1.6 видно, что для режимов дуги и искры катодной полярности для подставных угольных и алюминиевых электродов наблюдается снижение влияния состава кремнистых латуней. Наиболее сильно это проявляется в искре катодной полярности с алюминиевыми подставными электродами. График в этом режиме прямолинеен в диапазоне рассмотренных концентраций цинка и имеет тангенс угла наклона порядка 2. Для режимов анодной полярности наблюдается обратная зависимость. Максимальная интенсивность линии Zn I 481,0 нм уменьшается с увеличением содержания цинка в образцах. Содержание же кремния в этих сплавах больше при меньших концентрациях цинка. Наблюдаемые зависимости в анодных режимах объясняются, очевидно, тем, что в этих режимах имеет место плавное испарение вещества, вызывающее своеобразное протекание физико-химических процессов на электродах, которые и обуславливают избирательное поступление вещества.

Полученные результаты в исследованиях с кремнистыми латунями позволяют рекомендовать катодный режим искры ($C = 40,0$ мкФ, $L = 0$) с алюминиевым подставным электродом.

Для проверки возможности устранения влияния «третьих» элементов в указанном выше режиме были получены в одинаковых условиях градуировочные графики для кремнистых латуней и бинарных медно-цинковых сплавов. Из рис. 1.7 видно, что графики для кремнистых латуней и бинарных сплавов не совпадают и имеют разный наклон. Это свидетельствует о том, что полного устранения влияния элементов в катодном режиме низковольтной искры с подставным алюминиевым электродом не

достигается. Однако благодаря регулярному поступлению вещества сплавов (наличие прямолинейных графиков) появляется возможность, как и в случае металлических покрытий, использовать в качестве эталонов для определения концентрации цинка в кремнистых латунях образцы медно-цинковых сплавов. Показана возможность спектрального определения цинка в кремнистых латунях по эталонам бинарных медно-цинковых сплавов при изменении электрического режима низковольтной искры катодной полярности.

На рис. 1.7 приведены градуировочные графики для определения концентрации цинка в указанных сплавах при напряжении питания источника света 215 и 240 В. Графики, полученные при напряжении 240 В, смещены вверх по сравнению с графиками, полученными при 215 В. Однако в пределах погрешности опыта концентрации цинка, определяемые в кремнистых латунях по эталонам бинарных сплавов, не изменялись.

Катодный режим искры с алюминиевым подставным электродом обеспечивает регулярность поступления вещества в начальной стадии обескисливания. Таким образом, метод спектрального анализа по максимальной интенсивности спектральных линий в сочетании с этим режимом позволяет снизить влияние «третьих» элементов, дает возможность спектрального анализа сложных сплавов по эталонам более простых, содержащих определяемые элементы.

В качестве эталонов можно использовать широкий ассортимент сплавов, содержащих исследуемый элемент. Как и в случае

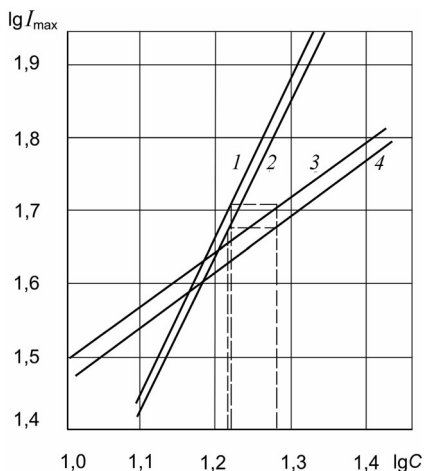


Рис. 1.7. Аналитические графики для определения цинка в кремнистых латунях (1, 2) и бинарных медно-цинковых сплавах (3, 4): 1, 3 – графики, полученные при напряжении питания источника 240 В; 2, 4 – 215 В

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Некоторые возможности повышения точности и чувствительности эмиссионного спектрального анализа	6
1.1. Метод количественного эмиссионного спектрального анализа по измерениям максимальной интенсивности спектральных линий в процессе выгорания вещества	7
1.2. О связи процессов выгорания дозированного количества вещества и обжига при спектральном анализе	11
1.3. Исследование взаимных влияний элементов при спектральном анализе кремнистых латуней	14
1.4. О механизме поступления вещества в плазму разряда в источниках света при спектральном анализе металлических образцов (заготовок)	20
1.5. Оптимальные градуировочные характеристики для снижения погрешности результатов спектрального анализа	22
Глава 2. Приборы для эмиссионного спектрального анализа	27
2.1. Источники атомизации и возбуждения спектров ИВС-23, ИВС-28, ИВС-29, УГЭ-4	27
2.2. Источники света специального назначения	37
2.3. Оптические приборы для эмиссионного спектрального анализа	47
2.4. Установки для эмиссионного спектрального анализа	58
2.5. Проекционные и измерительные приборы	71
Глава 3. Специальные изделия и методы повышения экспрессности и точности спектрального анализа	79
3.1. Штативы	79
3.2. Приставки к штативам для контроля толщины и элементного состава покрытий на продолговатых изделиях	83
3.3. Приспособления для формообразования торцов электродов при спектральном анализе	86

3.4. Подготовка проб ограниченной массы к эмиссионному спектральному анализу	93
3.5. Способы локализации электрического разряда и лазерного излучения в эмиссионном спектральном анализе	109
Глава 4. Экспериментальные исследования процесса поступления дозированных проб в плазму разряда в электрических источниках света для спектрального анализа	117
4.1. Некоторые закономерности выгорания ограниченной массы вещества под действием электрических разрядов	117
4.2. Исследование закономерностей поступления вещества по изменению интенсивности спектральных линий	126
4.3. Влияние электрического режима источника света и других условий на процесс выгорания дозированного вещества	130
4.4. Исследование одновременного поступления смеси химических элементов в плазму разряда	146
4.5. Влияние щелочных металлов на интенсивность спектральных линий	147
Глава 5. Спектральный анализ покрытий и послойного распределения элементов при воздействии электроэрозивной плазмы	152
5.1. Экспресс-контроль толщины металлических покрытий	152
5.2. Контроль толщины хромовых и никелевых покрытий	154
5.3. Применение низковольтной скользящей искры для анализа тонких нихромовых пленок	160
5.4. Спектральное определение состава наплавов, покрытий и напылений в широком диапазоне концентраций элементов	163
5.5. Электроэрозионная резка металлических покрытий на диэлектрических подложках и спектральный контроль их толщины	165
5.6. Контроль композиционных покрытий на основе карбида титана	168
5.7. Химико-спектральный микроанализ тонких титановых покрытий	170
5.8. Спектральный контроль толщины покрытий из нитрида титана и циркония	173
5.9. Спектральный контроль покрытий из нитрида титана на зубных протезах	175
5.10. Спектральный контроль толщины латунных покрытий на металлокорде и серебряных на меди	179
5.11. Спектрографическое определение компонентов тонких металлических пленок систем Fe–Ni, Fe–Ni–Zn, Fe–Mn–Cu, Fe–Ni–Zn–Co на металлических подложках	181
5.12. Спектральное определение толщины покрытий из золота и серебра на латуни, никелевых и медных на стали по максимальной интенсивности спектральных линий	184
	305

5.13. Определение толщины цинковых покрытий на стали	190
5.14. Спектральный контроль толщины многослойных покрытий с помощью стилоскопа	192
5.15. Спектральный метод определения толщины гальванических покрытий	196
5.16. Микроанализ покрытий на керамике	201
5.17. Послойный анализ поверхностной зоны окисления титанового сплава	203
5.18. Прямой спектральный анализ полупроводниковых слоев	204
5.19. Послойный спектральный анализ в разряде с полным катодом	206
5.20. Послойный атомно-эмиссионный спектральный анализ в источниках света с катодным распылением проб	210
5.21. Анализ послойного распределения элементов в зоне коррозионного повреждения Ti–Al-сплава методом атомно-эмиссионной спектроскопии с охлаждаемым полным катодом	212
5.22. Контроль толщины тонких покрытий на протяженных образцах методом атомного эмиссионного спектрального анализа	216

Глава 6. Анализ покрытий методом воздействия лазерного излучения 221

6.1. О возможности применения лазера для контроля покрытий	221
6.2. Определение толщины покрытий по спектрам вспышки при взаимодействии лазерного излучения с веществом	225
6.3. Определение толщины гальванических покрытий по разрушению их лазерным излучением	227
6.4. Лазерно-электроразрядный способ определения толщины металлических покрытий	227
6.5. Разрушение металлических фольг излучением ОКГ	232
6.6. Некоторые особенности сквозного лазерного пробоя тонких пластинок	233
6.7. Высокоадгезионные металлические покрытия на алюмооксидной керамике	238
6.8. Применение фотоэлектрического стилометра для определения толщины декоративно-защитных покрытий	241
6.9. Особенности разрушения лазерным излучением медных образцов с оксидными и металлическими покрытиями	243
6.10. Разрушение слоистых оксидно-металлических материалов импульсным лазерным излучением	249
6.11. Применение эмиссионного спектрального анализа для исследования глубины модификации алюмооксидной керамики оксидом ванадия	251
6.12. Ультразвуковое стимулирование эрозионных процессов в лазерном источнике возбуждения спектров	253

6.13. Применение генератора униполярных разрядов при лазерном микроанализе сталей и покрытий	255
6.14. Контроль толщины покрытий при комбинированном лазерно-плазменном воздействии	257
6.15. Применение магнитного поля при локальном анализе сталей с использованием лазерного пробоотбора	258
6.16. Плазмохимическая металлизация ферритов и контроль качества покрытий	260
6.17. Способ предварительного отбора пробы с керамических материалов для их эмиссионного спектрального анализа	263
6.18. Получение антифрикционных покрытий и их контроль методом спектрального анализа	265
Глава 7. Примеры применения спектрального анализа для контроля микроколичеств вещества в различных областях науки и техники	268
7.1. Металловедение и металлургия	268
7.2. Биология, медицина	277
7.3. Криминалистика	280
7.4. Почва, вода, удобрения	284
7.5. Масла, стекла	291
7.6. Техника безопасности при проведении эмиссионного спектрального анализа	293
Литература	296

Научное издание

Марукович Евгений Игнатьевич
Непокойчицкий Анатолий Григорьевич

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Редакторы *Н. Т. Гавриленко, Г. В. Малахова*
Художественный редактор *Т. Д. Царёва*
Технический редактор *О. А. Толстая*
Компьютерная верстка *Н. И. Кашуба*

Подписано в печать 14.10.2013. Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$. Бумага офсетная. Печать
цифровая. Усл. печ. л. 17,9. Уч.-изд. л. 14,6. Тираж 120 экз.
Заказ 192.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом
«Беларуская навука». ЛИ № 02330/0494405 от 27.03.2009.
Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск.