

УДК 543.42

УЧЕТ МЕЖЭЛЕМЕНТНЫХ ВЛИЯНИЙ ПРИ АНАЛИЗЕ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ НА ЭМИССИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ ПАПУАС-4

© Е. В. Горский, А. М. Лившиц¹*Статья поступила 10 мая 2016 г.*

В работе рассмотрена методика учета влияния «третьих» элементов при анализе высоколегированных сталей с использованием эмиссионных спектрометров с искровым возбуждением спектров. Представлены результаты определения никеля, хрома, марганца, алюминия и кремния в сталях марок X12H и X12M с помощью эмиссионных спектрометров «ПАПУАС-4». Показано, что применение регрессионных методов обработки результатов анализа позволяет существенно снизить погрешность определения элементов в рассмотренной группе сплавов.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия; искровое возбуждение спектра; высоколегированная сталь; анализ сплавов; регрессионный анализ; влияние «третьих» элементов.

В настоящее время атомный эмиссионный спектральный анализ является одним из самых востребованных методов исследования элементного состава металлов и сплавов [1 – 3]. Метод характеризуется экспрессностью и не требует сложной подготовки пробы. Современные эмиссионные спектрометры позволяют проводить измерения в автоматическом режиме с точностью и воспроизводимостью, достаточными для решения большинства производственных задач.

Практически с самого начала использования этого метода было отмечено, что определение концентрации какого-либо химического элемента в образце, содержащем более двух компонентов (определяемый элемент и основа сплава), может дать результат, отличающийся от ее истинного значения. Особенно заметно этот эффект проявляется при анализе образцов с высоким содержанием легирующих элементов. Такое меж-

элементное влияние называют влиянием «третьих» элементов [4].

Межэлементное влияние может возникать из-за ряда причин. Это и наложение на аналитическую спектральную линию определяемого элемента линий других входящих в исследуемый образец элементов, и изменение структуры сплава и поверхности образца, и влияние на условия возбуждения атомов и ионов в излучающей плазме [4].

Уменьшение межэлементных влияний может быть достигнуто двумя путями. Первый состоит в улучшении аналитических характеристик эмиссионных спектрометров: в первую очередь — это повышение разрешающей силы прибора и использование более совершенных источников возбуждения спектра. Очевидно, что этот путь ведет к усложнению приборов и, следовательно, к увеличению их стоимости. Второй путь — это математическая обработка данных

¹ Институт спектроскопии РАН, Москва, г. Троицк, Россия;
e-mail: gorsky@isan.troitsk.ru

Таблица 1. Содержание основных компонентов (%) в стандартных образцах сплавов

Образец	Fe	N	Cr	Mn	Al	Si	V	Ti
311A	62,9	24,6	8,28	0,35	0,28	0,37	—	3,25
312A	64,8	21,5	9,75	0,5	0,39	0,53	—	2,54
313A	64,5	19,4	11,8	0,72	0,68	0,78	—	2,16
314A	65,3	16,7	14,1	1,02	0,66	1,15	—	1,14
361	88,1	0,64	8,86	0,14	—	0,68	0,66	—
362	86,9	0,43	10,95	0,22	—	0,41	0,49	—
363	85,7	0,19	12,95	0,42	—	0,24	0,31	—
364	83,6	0,11	15,18	0,66	—	0,12	0,14	—

с целью учета возникающих влияний программными методами.

Целью настоящей работы являлись исследование и учет межэлементных влияний при анализе высоколегированных сталей типа X12H и X12M с использованием эмиссионного спектрометра с искровым возбуждением спектра.

В работе использовали эмиссионный спектрометр типа ПАПУАС-4И (Параллельно-Последовательный Универсальный Анализатор Сплавов). Этот прибор в настоящее время серийно выпускает ООО «НПО «СПЕКТРОПРИБОР» (Московская обл., г. Подольск).

Источником возбуждения спектра в приборе ПАПУАС-4И служит высоковольтный искровой генератор с напряжением разряда 10 – 12 кВ и частотой импульсов 300 – 400 Гц. Разряд происходит в воздушной среде, противоэлектрод изготовлен из графита. Оптический блок спектрометра построен по классической схеме Пашена – Рунге, область свободной дисперсии — 190 – 410 нм, спектральное разрешение составляет порядка 0,07 нм. Регистрацию спектра осуществляют несколько линейных многоэлементных приемников излучения (ПЗС-линеек) [5]. Для учета межэлементных влияний при анализе металлических сплавов программное обеспечение спектрометра осуществляет математическую обработку результатов анализа регрессионными методами [6]. Рассмотрим основные принципы этой процедуры [7].

Концентрация определяемого элемента, вычисленная по линии l , задается выражением

$$C_e^l = C_{e\text{ баз}}^l + \sum_a k_a C_a + \sum_m k_m I_e^l C_m. \quad (1)$$

На первом месте в этом выражении стоит так называемая базовая концентрация элемента $C_{e\text{ баз}}^l$, которая зависит только от относительной интенсивности спектральной линии этого элемента I_e^l . Она, в свою очередь, определяется соотношением

$$C_{e\text{ баз}}^l = \sum_k a_k (I_e^l)^k, \quad (2)$$

где a_k — коэффициенты концентрационной кривой. Следующие два члена в выражении (1) отвечают за межэлементные влияния. Первый из них учитывает аддитивные влияния, т.е. влияния вида $k_a C_a$ (где k_a — коэффициент аддитивного влияния, C_a — концентрация влияющего элемента), которые зависят только

Таблица 2. Аналитические линии определяемых элементов

Определяемый элемент	Длина волны, нм		Потенциал возбуждения, эВ	
	аналитической линии	линии сравнения (Fe)	аналитической линии	линии сравнения (Fe)
Ni	341,477	322,775	3,65	5,51
Cr	313,205	322,775	6,44	5,51
Mn	293,306	271,441	5,41	5,55
Al	396,152	373,487	3,14	4,18
Si	288,158	288,076	5,08	5,29
V	311,071	322,775	4,33	5,51
Ti	337,279	237,927	3,68	5,51

Таблица 3. Результаты исследования межэлементных влияний

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Элементы, влияющие на результат определения
Ni	341,477	Cr
Cr	313,205	Ni
Mn	293,306	Cr, Ni
Al	396,152	Cr, Ni
Si	288,158	Cr, Ni
V	311,071	—
Ti	337,279	—

от концентраций влияющих элементов и вызваны, как правило, наложением линии влияющего элемента либо на линию определяемого элемента, либо на участок спектрального фона, ей соответствующий. Такие влияния во многих практических случаях можно свести к минимуму с помощью правильного выбора аналитических спектральных линий и участков спектрального фона.

Третий член выражения (1) учитывает мультипликативные влияния, т.е. зависящие от произведения концентраций определяемого и влияющего элементов. Поскольку концентрация определяемого элемента является функцией интенсивности аналитической линии I_e^l , появляется возможность использовать выражения вида $k_m I_e^l C_m$ для учета мультипликативных влияний (k_m — коэффициенты мультипликативных влияний). При расчете коэффициентов кривых и коэффициентов влияний в программе используются измеренные значения интенсивности спектральных линий и паспортные значения концентраций определяемого и влияющих элементов. При проведении анализа базовые

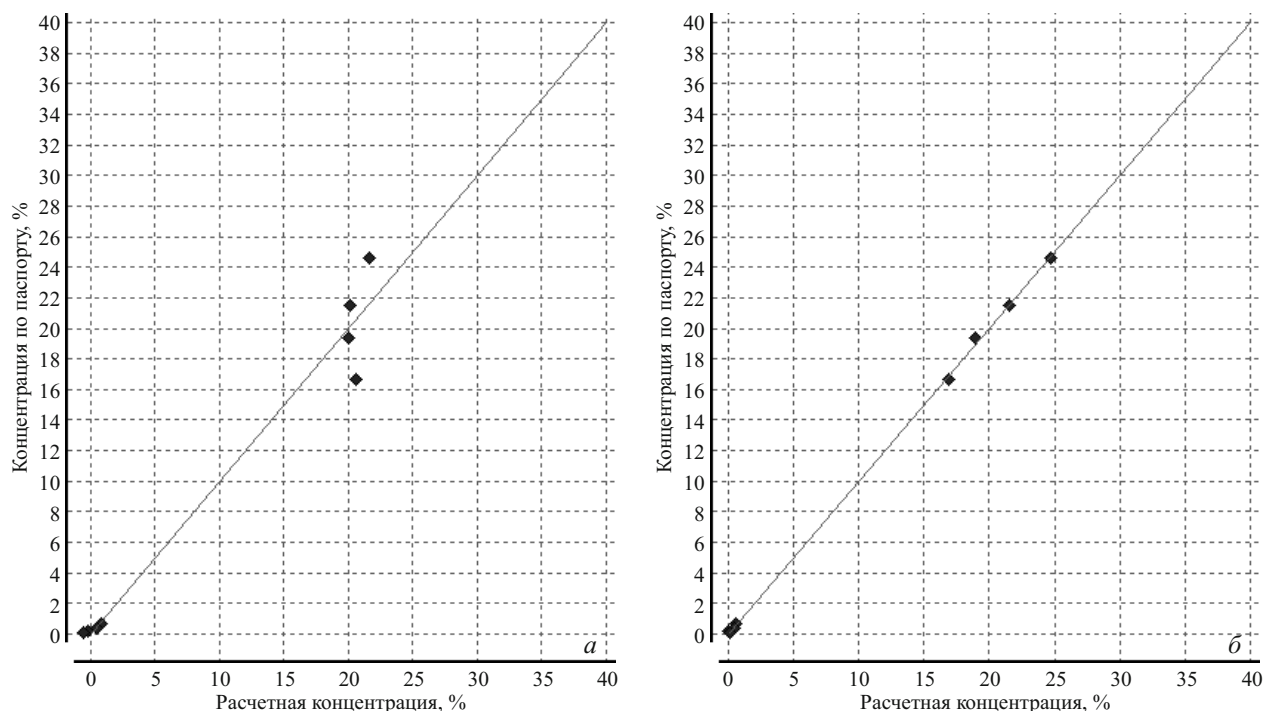


Рис. 1. Результаты определения никеля по линии 341,477 нм без учета (а) и с учетом (б) влияний «третьих» элементов

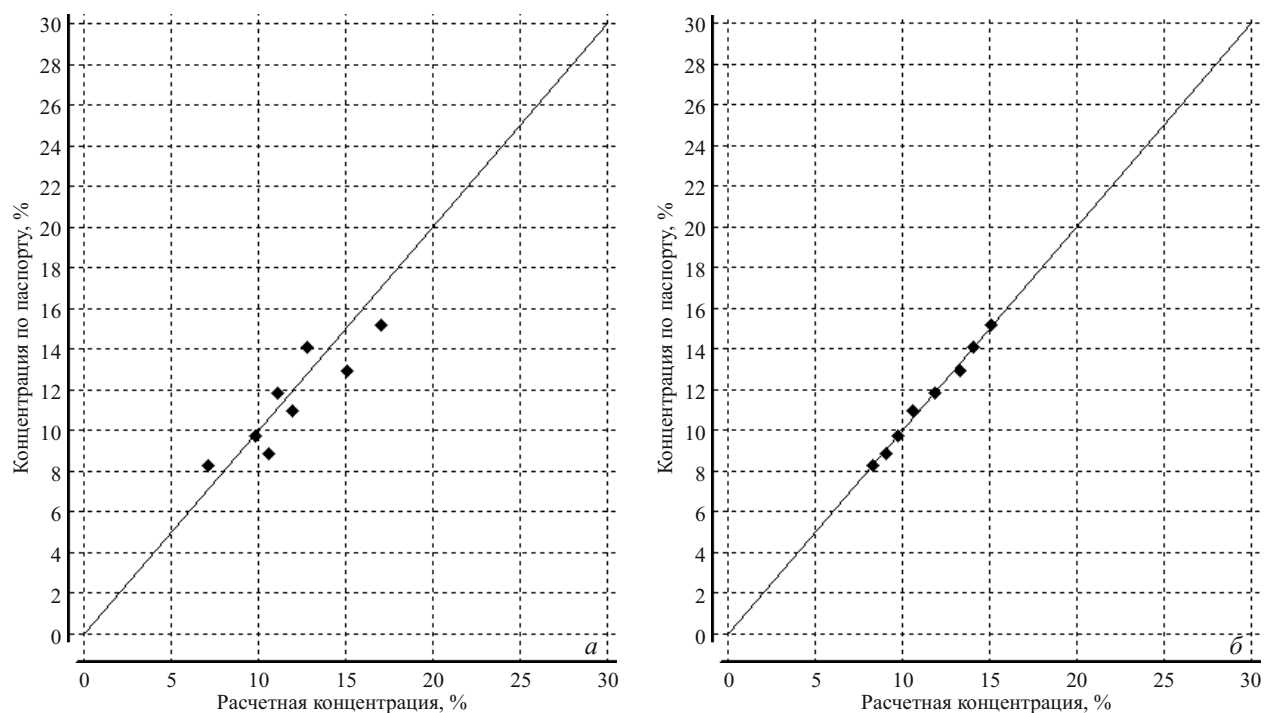


Рис. 2. Результаты определения хрома по линии 313,205 нм без учета (а) и с учетом (б) влияний «третьих» элементов

концентрации элементов рассчитывают по концентрационным кривым, а затем для учета влияний решают систему регрессионных уравнений с помощью итерационных методов [6].

Для исследования межэлементных влияний и определения регрессионных коэффициентов были использованы наборы стандартных образцов 311А – 314А и 361 – 364, соответствующие сплавам высоколегированных сталей X12Н20ТЗР и X12М. В табл. 1

приведены содержания основных компонентов этих образцов.

Спектры указанных образцов регистрировали при следующих параметрах источника возбуждения: емкость разрядного контура — 6 нФ, индуктивность — 20 мкГн, разрядный промежуток — 2 мм, напряжение разряда — 10 кВ. Противоеlectродами служили графитовые стержни диаметром 6 мм, заточенные на полусферу. Выбрали время экспози-

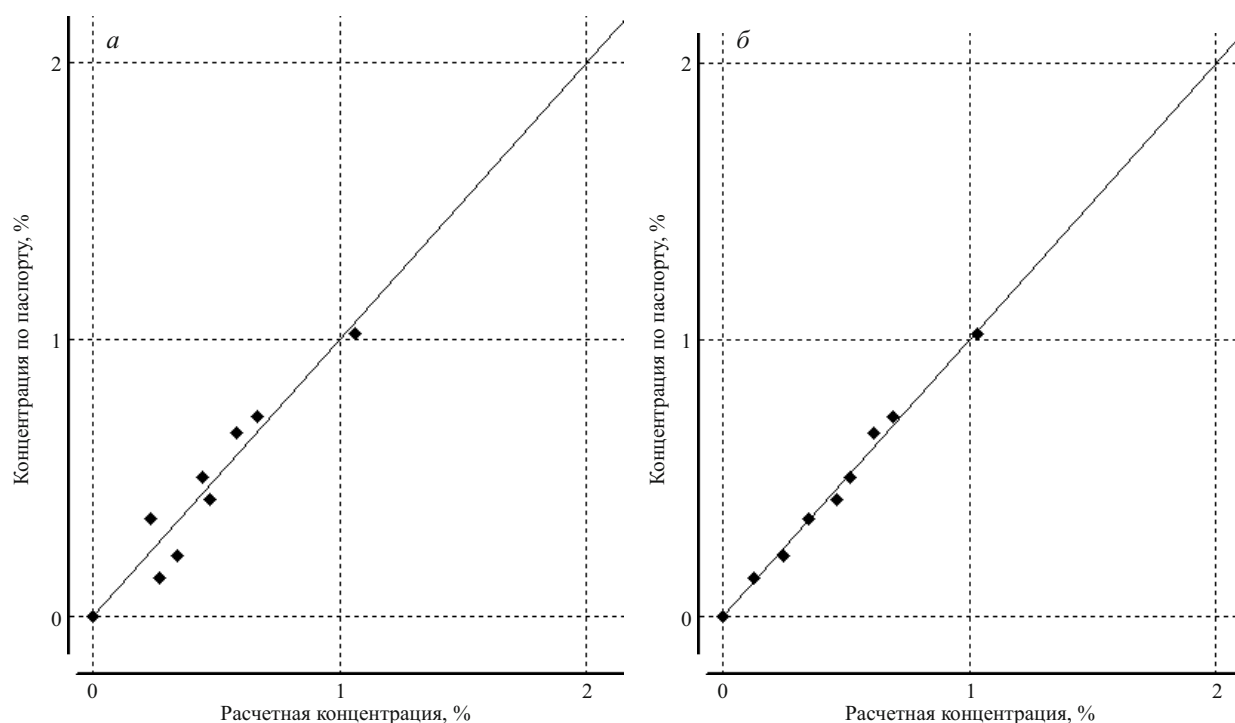


Рис. 3. Результаты определения марганца по линии 293,306 нм без учета (а) и с учетом (б) влияний «третьих» элементов

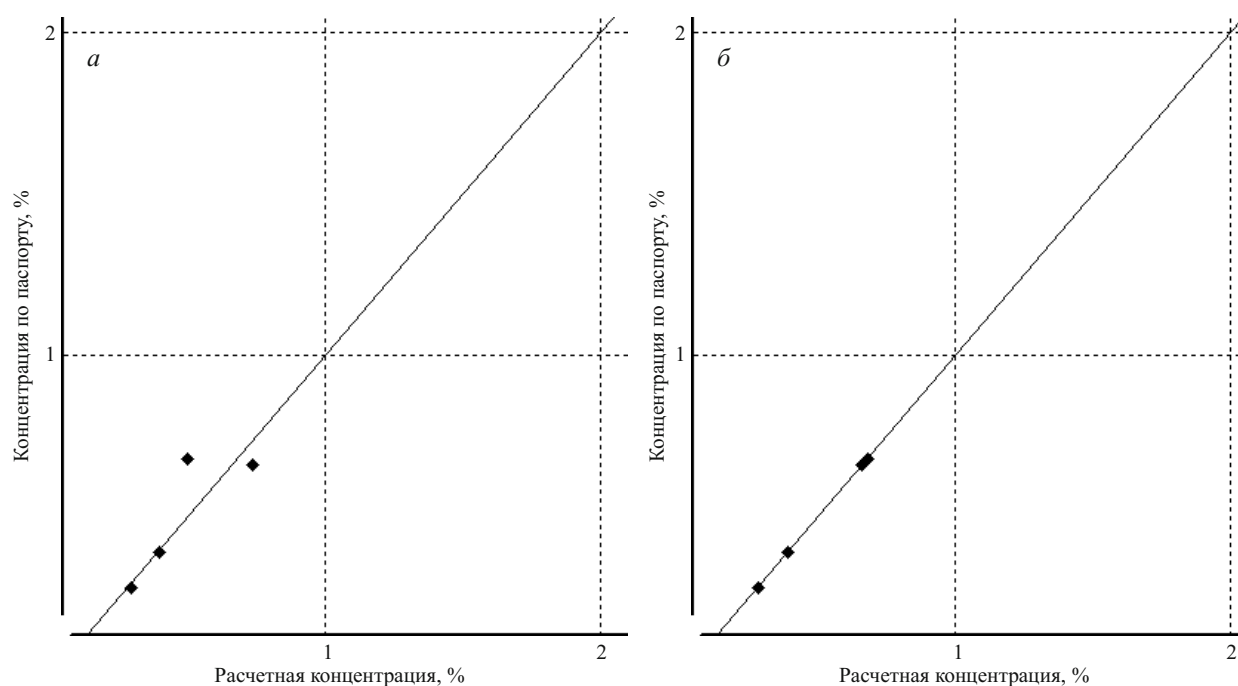


Рис. 4. Результаты определения алюминия по линии 196,152 нм без учета (а) и с учетом (б) влияний «третьих» элементов

ции 20 с, длительность предварительного обжига также составляла 20 с. Аналитические линии, для которых исследовали межэлементные влияния, указаны в табл. 2. Их выбор определялся следующими условиями: отсутствие спектральных наложений на аналитические линии и линии сравнения линий других химических элементов; аналитическая линия и соответствующая ей линия сравнения элемента основы (железа) должны лежать в области спектра, регистри-

руемой одной и той же ПЗС; интенсивности выбранных линий должны быть меньше уровня насыщения фоточувствительных элементов ПЗС при всех содержаниях, указанных в табл. 1. При этом желательно, чтобы значения потенциалов возбуждения аналитической линии и соответствующей ей линии сравнения были максимально близки.

Исследование полученных спектров и построение базовых концентрационных кривых позволили опре-

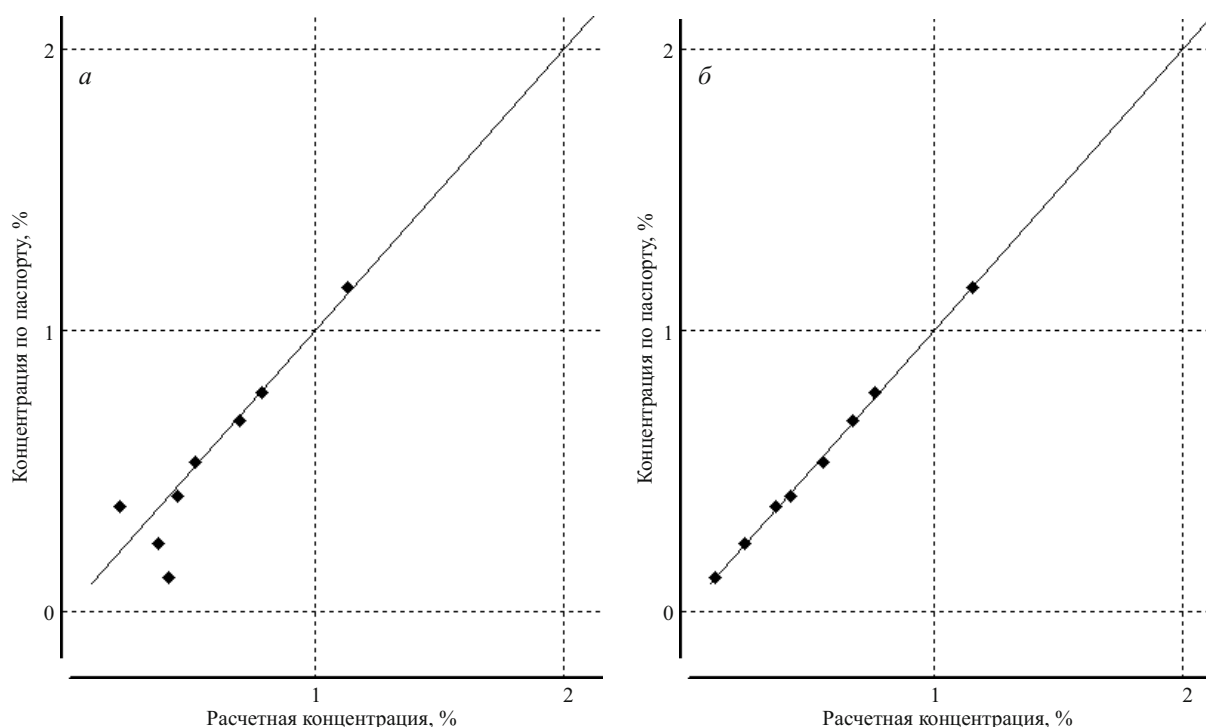


Рис. 5. Результаты определения кремния по линии 188,158 нм без учета (а) и с учетом (б) влияний «третьих» элементов

делить химические элементы, подверженные влияниям «третьих» элементов. При наличии таких влияний точки значительно отклоняются от базовой кривой в разные стороны. Чтобы определить наиболее сильно влияющие элементы, для всех определяемых элементов построили регрессионные модели, а затем выбрали те, учет которых значительно уменьшает разброс точек относительно базовых кривых. Полученные результаты представлены в табл. 3.

На рис. 1 – 5 представлены графики, показывающие совпадения усредненных по четырем параллельным измерениям расчетных концентраций с паспортными концентрациями химических элементов, подверженных межэлементным влияниям.

Таким образом, из представленных графиков видно, что используемый математический регрессионный учет межэлементных влияний значительно повышает правильность определения элементов.

В результате настоящей работы были определены входящие в состав высоколегированных сталей химические элементы, влияющие на результаты определения других элементов методом эмиссионного спектрального анализа с искровым возбуждением, а также разработана методика учета этих влияний. Данная методика может быть использована при анализе с применением как эмиссионных спектрометров типа ПАПУАС-4, так и других аналогичных приборов с искровым возбуждением спектра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grove E. L. Analytical Emission Spectroscopy. — M. Dekker, 1972. — 570 p.

2. Буравлёв Ю. М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. — Донецк: ДонНУ, 2000. — 437 с.
3. Thomsen V. B. E. Modern Spectrochemical Analysis of Metals. — Ohio: ASM International, 1996. — 204 p.
4. Буравлев Ю. М. Влияние состава и размеров пробы на результаты спектрального анализа сплавов. — Киев: Техника, 1970. — 212 с.
5. Holst G. C., Lomheim T. S. CMOS/CCD Sensors and Camera Systems. — JCD Publishing, 2011. — 355 p.
6. Орлов А. Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. — Л.: Недра, 1977. — 108 с.
7. Горский Е. В., Лившиц А. М., Пелезнев А. В. Учет влияния «третьих» элементов при анализе алюминиевых сплавов на эмиссионном спектрометре ПАПУАС-4 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 3. С. 11 – 15.

REFERENCES

1. Grove E. L. Analytical Emission Spectroscopy. — M. Dekker, 1972. — 570 p.
2. Buravlev Yu. M. Atomno-émissionnaya spektrometriya metallov i spлавov [Atomic emission spectrometry of metals and alloys]. — Donetsk: Izd. DonNU, 2000. — 437 p. [in Russian].
3. Thomsen V. B. E. Modern Spectrochemical Analysis of Metals. — Ohio: ASM International, 1996. — 204 p.
4. Buravlev Yu. M. Vliyaniye sostava i razmerov proby na rezul'taty spektral'nogo analiza spлавov [Influence of sample size and structure on the results of spectral analysis of alloys]. — Kiev: Tekhnika, 1970. — 212 p. [in Russian].
5. Holst G. C., Lomheim T. S. CMOS/CCD Sensors and Camera Systems. — JCD Publishing, 2011. — 355 p.
6. Orlov A. G. Metody rascheta v kolichestvennom spektral'nom analize [Calculations methods in quantitative spectral analysis]. — Leningrad: Nedra, 1977. — 108 p. [in Russian].
7. Gorskiy E. V., Livshits A. M., Peleznev A. V. Uchet vliyaniya «tret'ikh» élementov pri analize alyuminievykh spлавov na émissionnom spektrometre PAPUAS-4 [Matrix effect correction for analysis of aluminum alloys with emission spectrometer PAPUAS-4] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2006. Vol. 72. N 3. P. 11 – 15 [in Russian].