



НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Р.Е. Алексеева



ИНСТИТУТ
ПЕРЕПОДГОТОВКИ
СПЕЦИАЛИСТОВ

Современные методы определения химического состава металлических материалов

К.Т.Н. доцент
Воробьев Р.А.



Партнёр РОСАТОМ. Партнёр НАКС.

закажите хим анализ металла в
аккредитованной лаборатории
на сайте <https://ndt-control.ru/>



Цель занятия

ознакомиться с методикой современных методов определения химического состава:

- ❖ Оптико-эмиссионный спектральный анализ;***
- ❖ Рентгено-флуоресцентный спектральный анализ;***
- ❖ Лазерно-эмиссионный спектральный анализ***



Оптический эмиссионный спектральный анализ

Атомно-эмиссионные спектрометры, которым посвящен настоящий курс, реализуют в своей работе принципы атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭСА). Эти приборы являются **наиболее распространенными** аналитическими приборами и в мире, и в нашей стране. Они предназначены для анализа (чаще всего элементного анализа) состава самых различных веществ в различных агрегатных состояниях.

Часто, особенно за рубежом, эти спектрометры называют оптико-эмиссионными спектрометрами (optical-emission spectrometers или OE-spectrometers). Такое название применяется, чтобы подчеркнуть отличие от [рентгено-флуоресцентных спектрометров](#) (X-ray fluorescence spectrometers или XRF Spectrometers). Принцип действия последних также основан на регистрации эмиссионного спектра, но другого диапазона длин волн — рентгеновского, а не оптического.

Также такие приборы иногда называют просто эмиссионными спектрометрами. Кроме того, широко используют названия, в которых явным образом обозначают тип применяемого источника возбуждения спектров.

- Например, [искровой](#) или [дуговой спектрометр](#) с искровым или дуговым источником возбуждения спектров.

- Или [ИСП-спектрометр](#) (ICP Spectrometer или ICP) — это атомно-эмиссионный спектрометр с источником возбуждения спектров в виде т.н. индуктивно-связанной плазмы.

- Для спектрометров с лазерными источниками возбуждения спектров используют названия лазерный или лазерно-искровой спектрометр.



Оптический эмиссионный спектральный анализ

Иногда спрашивают, относятся ли атомно-эмиссионные спектрометры к приборам неразрушающего контроля???

Под неразрушающим контролем подразумевается такая процедура контроля свойств и параметров объекта, при которой не нарушается пригодность объекта к дальнейшему использованию и эксплуатации.

С этой точки зрения некоторые типы АЭ-спектрометров относятся к приборам для неразрушающего контроля (например, **мобильные искровые спектрометры**). Хотя они и оставляют на объекте следы искровой эрозии глубиной несколько микрон и диаметром менее 10 мм, но пригодность объекта к дальнейшему использованию и эксплуатации, как правило, не нарушается.

С другой стороны, например, ИСП-спектрометры в классическом своем варианте применяются для спектрального анализа проб в жидкой фазе. Поэтому спектральный анализ на этих приборах твердых проб требует их предварительного химического растворения, т.е. разрушения. Но если применять для анализа твердых проб ИСП-спектрометры, оснащенные искровым или лазерным аблятором, то такой комбинированный АЭ-спектрометр уже можно снова отнести к приборам для неразрушающего контроля.





Оптический эмиссионный спектральный анализ

Оптический эмиссионный спектральный анализ – один из наиболее распространенных методов анализа элементного состава материалов.

Важнейшие достоинства:

1. Быстрота (экспрессность).
2. Высокая точность.
3. Низкие пределы обнаружения химических элементов.
4. Низкая себестоимость.
5. Простота пробоподготовки.



Основные области применения:

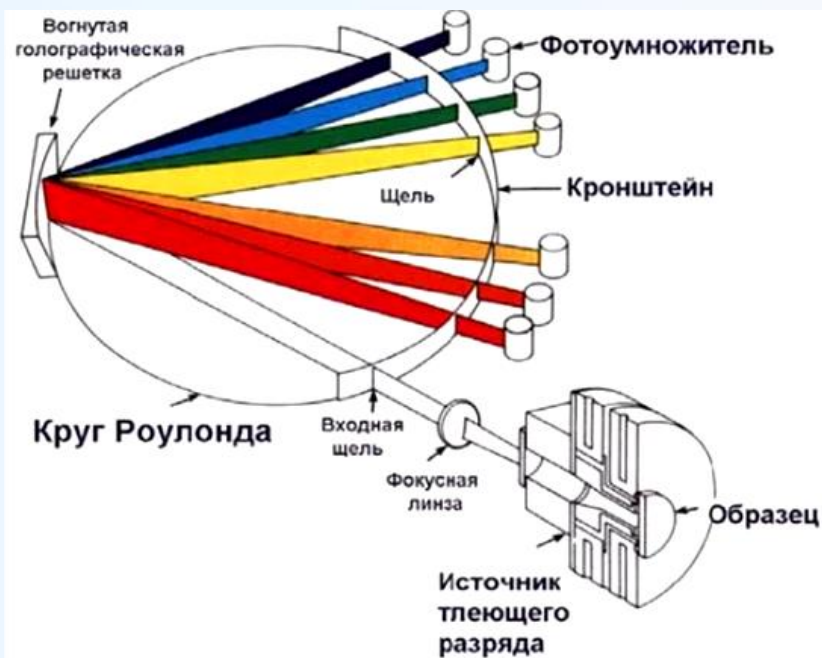
- анализ состава металлов и сплавов в металлургии и машиностроении;
- исследование геологических образцов и минерального сырья в горнодобывающей промышленности;
- анализ вод и почв в экологии;
- анализ моторных масел и других технических жидкостей на примеси металлов с целью диагностики состояния машин и механизмов.





Принцип действия оптического эмиссионного спектрометра

Принцип действия оптического эмиссионного спектрометра достаточно прост. Он основан на том, что атомы каждого элемента могут испускать свет определенных длин волн - спектральные линии, причем эти длины волн разные для разных элементов. Для того чтобы атомы начали испускать свет, их необходимо возбудить – нагреванием, электрическим разрядом, лазером или каким-либо иным способом. Чем больше атомов данного элемента присутствует в анализируемом образце (пробе), тем ярче будет излучение соответствующей длины волны.

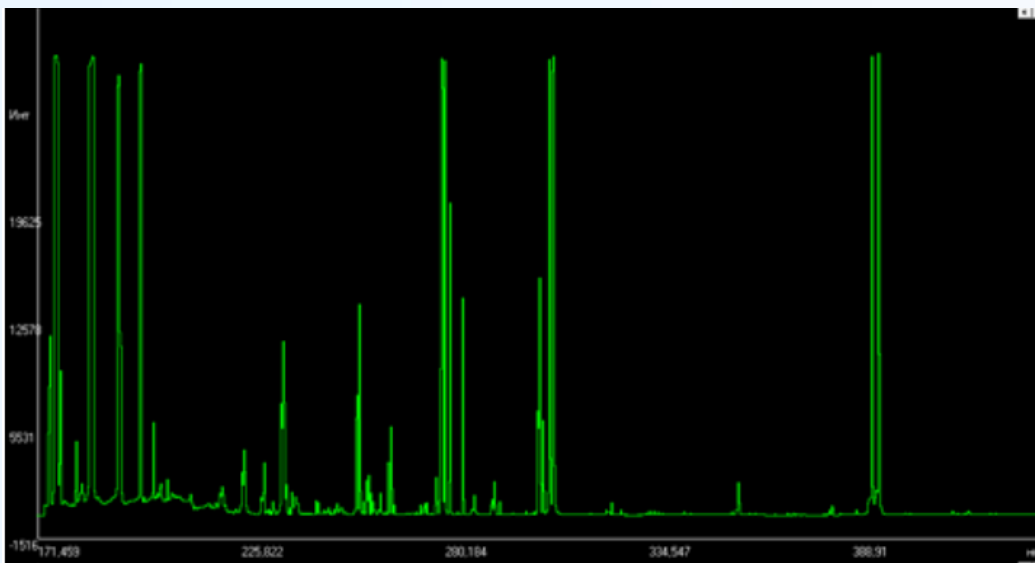




Оптический эмиссионный спектральный анализ. Методы и принципы.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ состава вещества, в свою очередь, основан на двух фундаментальных принципах:

1. Спектр, испускаемый предварительно возбужденными атомами и ионами данного химического элемента, **строго индивидуален** (т.е. характерен только для данного химического элемента).



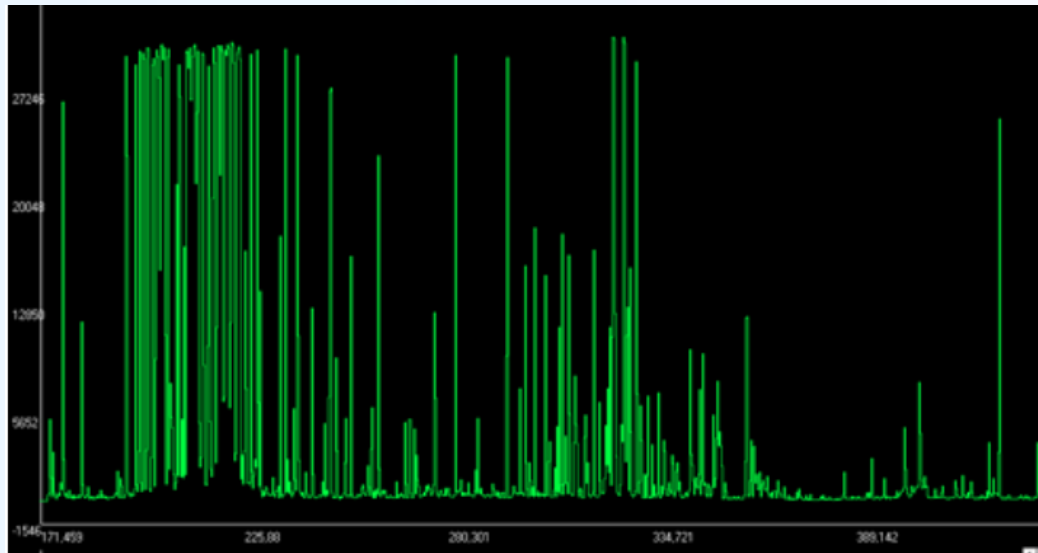
Спектр алюминия.
Образец — алюминиевый деформируемый марки АД31, содержание Al около **98%**

По оси ординат - интенсивность I в условных единицах. По оси абсцисс - длина волны λ в нанометрах, спектральный диапазон 172-441 нм. Спектры сняты на искровом спектрометре.



Оптический эмиссионный спектральный анализ. Методы и принципы.

2. Интенсивность линий этого спектра зависит от концентрации этого элемента, определение которой и является целью анализа.



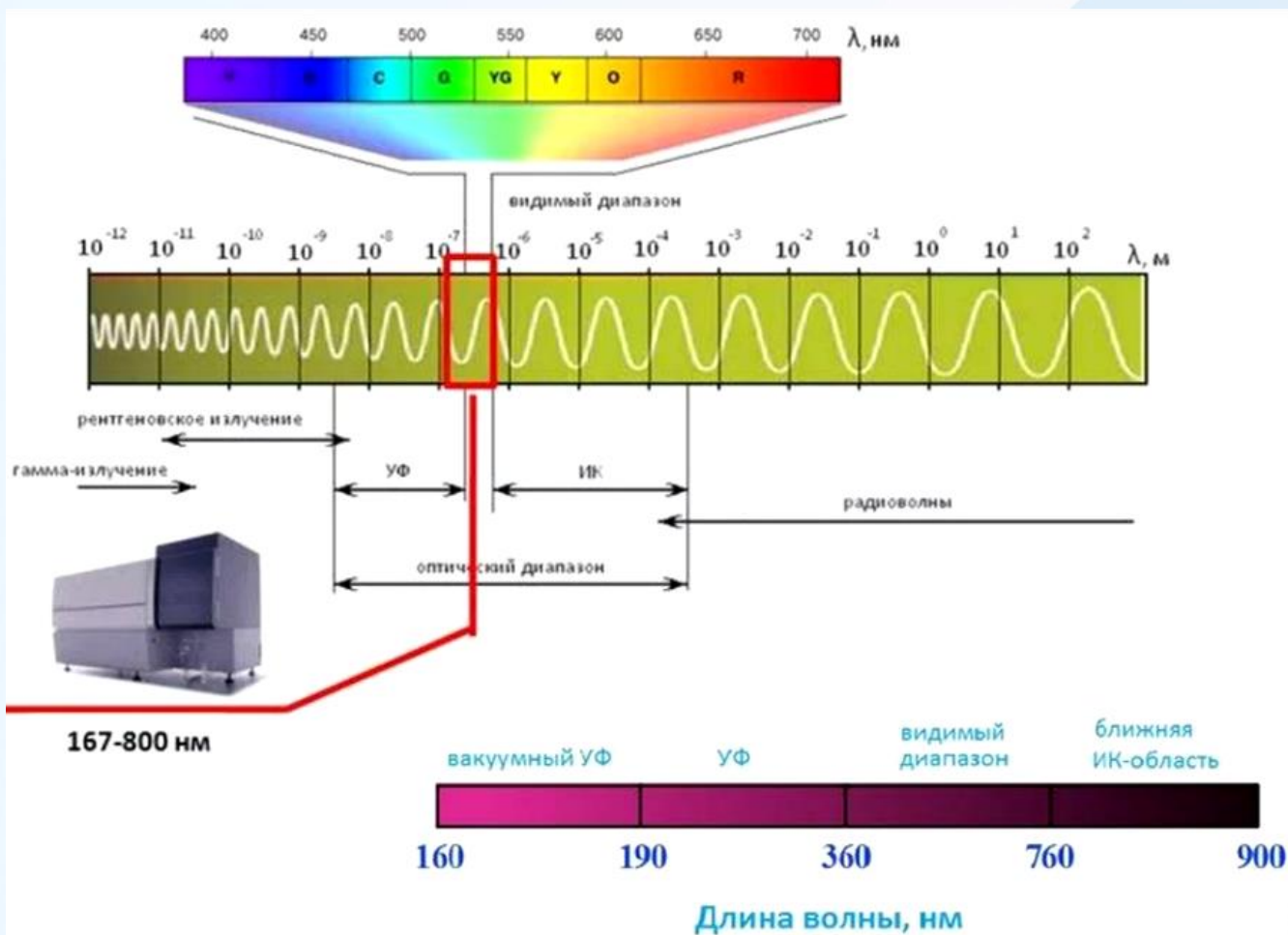
Спектр меди, содержание Cu около 99,95%

Анализируемую пробу вводят в источник возбуждения спектров, где она подвергается абляции (т.е. «вырыванию» с поверхности микрочастиц), нагреву и испарению. Источник возбуждения спектров тем или иным способом формирует насыщенную энергией область пространства с достаточно высокой температурой.

Попавшие в эту высокотемпературную область пространства распадаются на атомы. Эти атомы пробы при столкновениях с другими частицами переходят в возбужденное и ионизированное состояния. В таком состоянии атомы и ионы могут находиться очень короткое время ($10^{-8} - 10^{-7}$ с). Самопроизвольно возвращаясь в нормальное или промежуточное состояние, они испускают избыточную энергию в виде фотонов, совокупность которых и образует эмиссионный спектр. Измеряя интенсивность линий спектра атомов (или ионов) того или иного химического элемента, определяют концентрацию этого химического элемента в анализируемой пробе



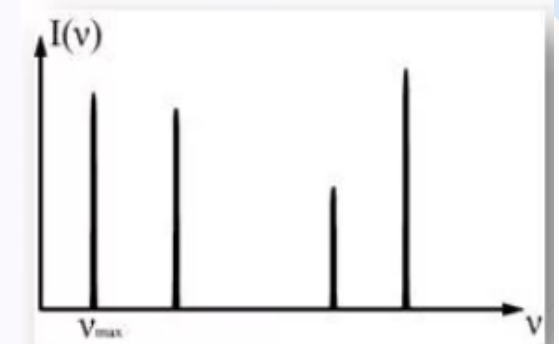
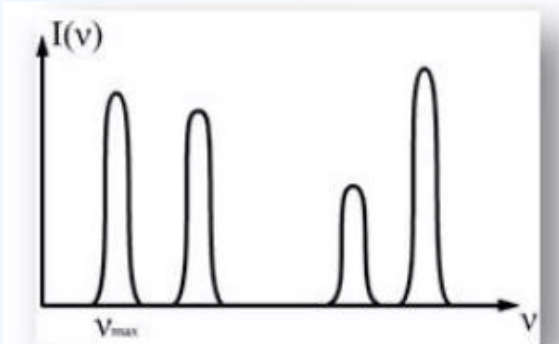
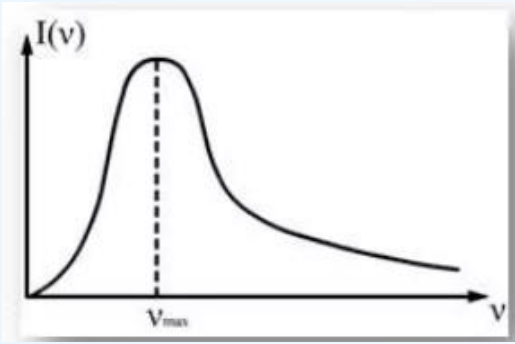
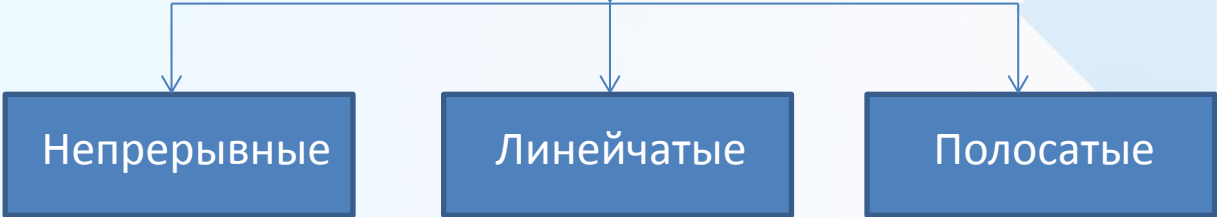
Спектральный диапазон оптического эмиссионного анализа





Спектры излучения

Спектры излучения





Стандартные образцы

Стандартные образцы – это образцы с известным элементным составом. Они необходимы для градуировки оптического эмиссионного спектрометра.

Стандартные образцы, как правило, выпускаются комплектами; к каждому комплекту обязательно должен быть приложен паспорт, в котором приведены концентрации всех элементов и погрешности, с которыми эти концентрации определены.

Требования, предъявляемые к используемым стандартным образцам:

- Соответствие анализируемым пробам по химическому составу.
- Содержание анализируемых элементов в стандартах должно охватывать весь интервал возможных массовых долей элемента в пробах.
- Равномерное распределение всех элементов в комплекте стандартных образцов.
- Максимальное соответствие анализируемым пробам по структуре и физико-химическим свойствам.
- Стабильность состава и свойств на длительный период времени.
- Минимальное количество стандартов с равномерной разбивкой концентраций для градуировки – 4 - 6 образцов





Подготовка проб для анализа

Реально анализу подвергается несколько миллиграммов пробы с ее поверхности. Поэтому для получения правильных результатов проба должна быть однородна по составу и структуре, при этом состав пробы должен быть идентичным составу анализируемого металла.

При анализе металла в литейном или плавильном производстве для отливки проб рекомендуется использовать специальные кокили. При этом форма пробы, вообще говоря, может быть произвольной. Необходимо лишь, чтобы анализируемый образец имел достаточную поверхность.

Для отбора пробы при входном контроле материалов могут использоваться отрезные машинки, ножницы и т.п.



Для анализа мелких образцов, например прутков или проволоки, могут быть использованы специальные адаптеры.

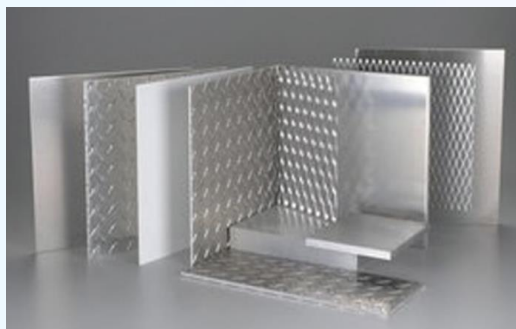


Весьма важную роль играет также подготовка анализируемой поверхности!



Подготовка проб для анализа

При анализе алюминиевых и медных сплавов поверхность пробы рекомендуется подготавливать на токарных или фрезерных станках; в некоторых случаях для подготовки поверхности можно использовать напильник. При этом следует избегать перегрева поверхности пробы и режущего инструмента, т.к. перегрев может менять состав и структуру материала в слое приблизительно 0.1-0.3 мм.



Для сталей, чугунов и других прочных материалов для подготовки анализируемой поверхности применяют обработку абразивной бумагой (шкуркой) или абразивным камнем средней крупности, 40 или 60 по ГОСТ 3647. При этом следует иметь в виду, что многие абразивные материалы при шлифовке вносят в поверхность пробы с частицами абразива кремний, алюминий и фосфор, что может повлиять на результаты анализа.





Оптический эмиссионный спектральный анализ. Мобильные анализаторы.



**Спектрометр оптико-
эмиссионный
PMI-MASTER UVR**

- ✓ Надежный промышленный дизайн.
- ✓ Быстрый выход в режим.
- ✓ Автономное питание.
- ✓ Модульный дизайн.
- ✓ Быстрая сортировка (анализ 3 сек.)
- ✓ Определение углерода, серы, фосфора.
- ✓ Анализ сварных швов.
- ✓ Съёмные датчики.
- ✓ Самый распространенный мобильный оптико-эмиссионный анализатор на территории Российской Федерации и стран СНГ (данные сентября 2018 г.)



**Датчик AS для работы в режимах
Дуга/Искра**



Оптический эмиссионный спектральный анализ. Мобильные анализаторы.



Спектрометр оптико-эмиссионный PMI-MASTER Smart UVR

- ✓ Вес основного блока - 12 кг.
- ✓ Быстрый анализ в полевых условиях.
- ✓ Удароустойчивая оптическая система на углепластиковой основе.
- ✓ Лабораторная точность на эстакадах, строительных площадках, на элементах трубопроводов.
- ✓ Определение углерода, серы, фосфора.
- ✓ Анализ сварных швов.
- ✓ Съёмные датчики.
- ✓ Возможность определения азота от 150 ppm (используется датчик UV-Touch).
ppm - миллионная доля — единица измерения каких-либо относительных величин.



Базовый комплект для автономной работы



Датчик UV-TOUCH со встроенным дисплеем



Оптический эмиссионный спектральный анализ. Стационарные анализаторы.



- ✓ Вакуумная оптическая система на базе CCD (ПЗС линеек)
- ✓ Быстрый выход в рабочий режим.
- ✓ Не требует дополнительной системы термостабилизации.
- ✓ Автоматическое профилирование линий.
- ✓ Низкие пределы обнаружения от 0.0001%
- ✓ Определение азота в сталях от 50 ppm.
- ✓ Мощный генератор искры (100-500 Гц, 100-500 В)
- ✓ Широкий диапазон длин волн от 130 нм - 800 нм.
- ✓ Многоматричный анализ.

**Спектрометр
оптический
эмиссионный
FOUNDRY - MASTER LAB**



**Адаптеры для работы с образцами малых
размеров**



Оптический эмиссионный спектральный анализ. Стационарные анализаторы.



**Спектрометр оптический
эмиссионный FOUNDRY-MASTER
Optimum UVR**

- ✓ Эргономичный дизайн, обеспечивающий возможность быстрого запуска и перемещения прибора в условиях лаборатории и цеха.
- ✓ Устойчивость прибора к перепадам температуры и влажности благодаря использованию современных композитных материалов.
- ✓ Отсутствует необходимость частой рекалибровки.
- ✓ Минимальный расходом аргона на уровне мобильного оптического эмиссионного спектрометра PMI-MASTER Smart UVR.
- ✓ Набор калибровок, в том числе для определения азота в сталях и исследования легких сплавов на основе магния.



Оптический эмиссионный спектральный анализ. Программное обеспечение WASLAB.



- ✓ Программное обеспечение на русском языке.
- ✓ Интуитивно понятный интерфейс и многочисленные функции.
- ✓ Специальные, защищенные уровни пользователя для неподготовленного персонала.
- ✓ Интерфейс на базе Windows XP, 7.
- ✓ Встроенный марочник отечественных и зарубежных сплавов.
- ✓ Возможность создания собственных отчетов.
- ✓ Система самодиагностики ПО.

Анализы										
Start	Новый	Печать	Удалить	Сохранить	Рекал	Режим	Загрузить	Изменить	RSD	Выход
Образец: 135-3										
Элемент	Обложг. 1	Обложг. 2	Обложг. 3	Обложг. 4	Обложг. 5	Среднее				
Fe %	89.8	89.8	89.8	89.8		89.8				
C %	0.367	0.360	0.341	0.363		0.358				
Si %	0.827	0.812	0.820	0.810		0.817				
Mn %	0.361	0.359	0.357	0.359		0.359				
P %	0.0345	0.0337	0.0324	0.0332		0.0335				
S %	0.0019	0.0018	0.0011	< 0.0010		0.0013				
Cr %	5.09	5.06	5.08	5.07		5.07				
Mo %	> 1.50	> 1.50	> 1.50	> 1.50		> 1.50				
Ni %	0.137	0.134	0.137	0.136		0.136				
Al %	0.0391	0.0394	0.0412	0.0373		0.0393				
Co %	0.0156	0.0149	0.0150	0.0141		0.0149				
Cu %	0.250	0.246	0.246	0.242		0.246				
Nb %	0.0153	0.0149	0.0144	0.0144		0.0147				
Ti %	0.0035	0.0034	0.0039	0.0032		0.0035				

PA FE_100 Анализ образцов 3



Рентгено-флуоресцентный спектральный анализ



Все кто, выбирает спектрометр для экспресс-анализа состава металла, задают множество вопросов, среди них помимо вопроса о стоимости можно выделить несколько основных, а именно:

- Измеряет ли углерод, серу, фосфор?
- Сколько времени занимает анализ?
- Внесен ли в ГосРеестр средств измерений?
- Чем атомно-эмиссионный (АЭ) спектрометр лучше рентгенофлуоресцентного (РФ) «пистолета»?

Начнем ответ с наиболее простого вопроса — с цены. Цены на стационарные отечественные эмиссионные спектрометры в базовой комплектации начинаются от 20–25 000 USD. Добавив к базовой цене, стоимость дополнительных методик и [стандартных образцов \(ГСО, СОП, ОСО и т.п.\)](#), мы приблизимся к базовой стоимости младшей модели рентгенофлуоресцентного спектрометра.



Поскольку **существенного экономического преимущества** от выбора одного или другого типа спектрометра **нет**, у покупателя возникает непростая дилемма — какой из них купить?

Действительно, на что выгоднее потратить средства — на стационарный спектрометр или на ручной анализатор?



Критерии сравнения спектрометров



При анализе металлов и сплавов основными и наиболее важными параметрами любого «измерительного комплекса» являются:

- перечень измеряемых химических элементов;
- диапазон измеряемых концентраций и нижний предел обнаружения;
- точность (погрешность) измерений;
- время анализа (экспрессность);
- стоимость одного анализа;
- размер, форма и вид анализируемых проб;
- сфера применения, универсальность;
- безопасность.



Опико-эмиссионный
(от 0,0001 %)



Рентгено-флуоресцентный
(от 0,01 %)



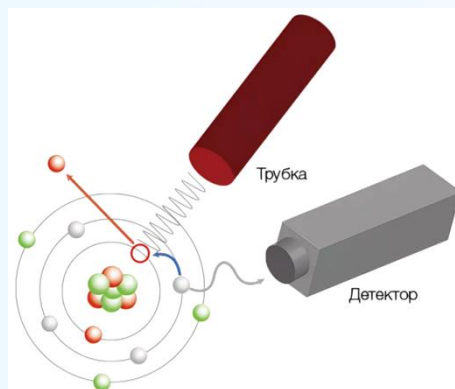
Лазерно-эмиссионный
(от 0,01 %)



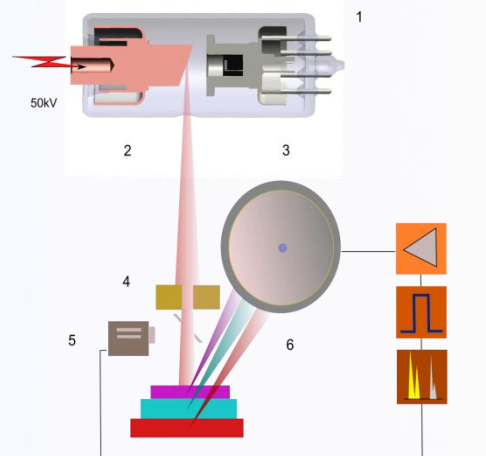
Рентгено-флуоресцентный спектральный анализ.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) — один из современных спектроскопических методов исследования вещества с целью получения его элементного состава, то есть его элементного анализа. С помощью него могут быть найдены различные элементы от бериллия (Be) до урана (U).

Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, возникающего при облучении исследуемого материала рентгеновским излучением. При взаимодействии с высокоэнергетичными фотонами атомы вещества переходят в возбуждённое состояние, что проявляется в виде перехода электронов с нижних орбиталей на более высокие энергетические уровни, вплоть до ионизации атома. В возбуждённом состоянии атом пребывает крайне малое время, порядка одной микросекунды, после чего возвращается в спокойное положение (основное состояние). При этом электроны с внешних оболочек заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии либо испускается в виде фотона, либо энергия передается другому электрону из внешних оболочек (оже-электрон). При этом каждый атом испускает фотон с энергией строго определённого значения. Далее соответственно по энергии и количеству квантов судят о строении вещества.



1. Рентгеновская трубка
2. Рентгеновский луч
3. Детектор
4. Коллиматор
5. Видео система
6. Вторичный рентгеновский луч
7. Усилитель
8. АЦП
9. Спектр

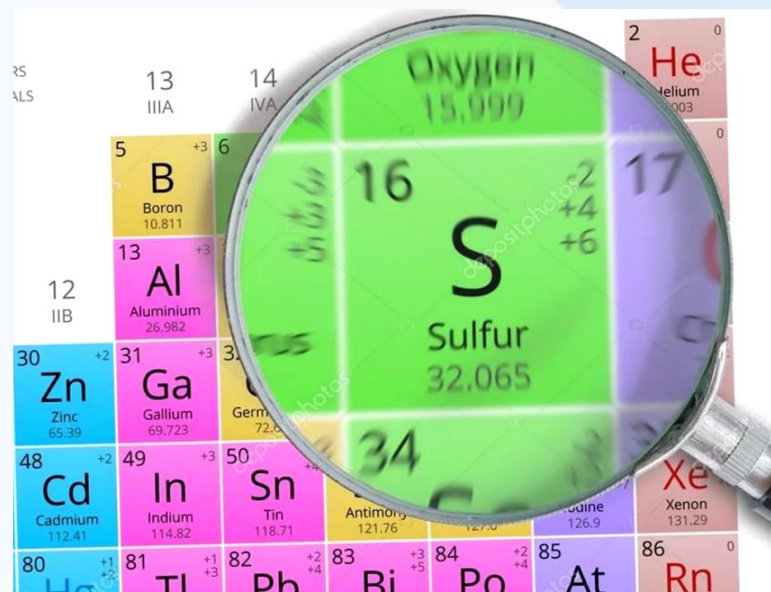




Рентгено-флуоресцентный спектральный анализ. Перечень анализируемых элементов.

Теоретически методом РФА можно определять химические элементы от бора до урана, однако измерение концентраций легких элементов, ниже 22 атомного номера, т.е. титана, вызывает большие трудности из-за слабой флюоресценции. Определение этих элементов, особенно **в концентрациях ниже 1%** возможно только **на стационарных РФ-спектрометрах** с высокой мощностью рентгеновского излучения.

В силу этого физического ограничения, **измерение концентрации** таких, важных в металлведении, элементов как **углерод (C), фосфор (P), сера (S), кремний (Si), алюминий (Al), магний (Mg), натрий (Na), литий (Li), бериллий (Be), бор (B), азот (N)** ручными РФ спектрометрами («пистолетами») **является невозможным.**



Этот факт особенно следует учитывать при выборе спектрометра так как перечисленные элементы находятся в металлах и сплавах в весьма малых концентрациях (от 0.001%).



Рентгено-флуоресцентный спектральный анализ. Перечень анализируемых элементов.

Разработчики мобильных «спектрометров-пистолетов» стараются преодолеть это ограничение различными методами, но, увы, физику «обмануть» крайне сложно. Поэтому для повышения привлекательности и продаваемости в ход идут различные ухищрения и реклама. Ярким примером такого подхода является рекламная брошюра рентгенофлуоресцентного «пистолета». Определение легких элементов в данном случае предлагается произвести «по паспорту», т.е. измерить доступные элементы, например никель, хром, марганец, медь, подобрать по их концентрациям наиболее близкую марку сплава и **приписать неопределенным элементам концентрации** из паспорта марки!

В противовес рентгено - флуоресцентному, атомно-эмиссионный спектральный анализ позволяет определять с высокой точностью концентрации всех требуемых элементов, причем начиная от 0.0001%





Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ. Выбор спектрометра по параметрам.

При выборе спектрометра диапазон измеряемых концентраций, нижний предел обнаружения, точность измерений являются вторыми по значимости.

По Российскому законодательству любой прибор становится средством измерения только в том случае если он:

- внесен в государственный реестр СИ,
- имеет, утвержденную в органах метрологического надзора, Методику Выполнения Измерений (МВИ) для конкретной модели прибора или удовлетворяет требованиям ГОСТ на соответствующие методы анализа.

Такие ГОСТы существуют как для РФ, так и для ОЭА. Для каждого метода и большинства групп сплавов разработаны соответствующие ГОСТы.

Например, в нашем случае это

- «ГОСТ 28033-89 Сталь. Метод рентгенофлуоресцентного анализа».
- «ГОСТ Р 54153-2010 Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа»

ГОСТ на метод атомно-эмиссионного спектрального анализа регламентирует значительно более жесткие требования к точности измерений, поскольку сам метод и его конкретная реализация в современных приборах позволяет достичь точности и пределов обнаружения **на 2...4 порядка** превосходящие возможности метода РФА.



Рентгено-флуоресцентный спектральный анализ. Выбор спектрометра по параметрам.



Определяемый элемент	Массовая доля, %	
	методом РФ анализа по ГОСТ 28033-89	методом АЭС анализа по ГОСТ Р 54153-2010
Углерод	-	0,002 до 3,0
Сера	от 0,002 до 0,20	от 0,001 до 0,20
Фосфор	от 0,002 до 0,20	от 0,001 до 0,20
Кремний	от 0,05 до 5,0	от 0,002 до 5,0
Марганец	от 0,05 до 20,0	от 0,0005 до 35,0
Хром	от 0,05 до 35,0	от 0,001 до 35,0
Никель	от 0,05 до 45,0	от 0,001 до 45,0
Кобальт	от 0,05 до 20,0	от 0,0005 до 20,0
Алюминий	-	от 0,001 до 10,0
Алюминий кислоторастворимый (к. р.)	-	от 0,002 до 0,20
Медь	от 0,01 до 5,0	от 0,001 до 5,0
Мышьяк	-	от 0,0002 до 0,5
Молибден	от 0,05 до 10,0	от 0,0002 до 10,0
Вольфрам	от 0,05 до 20,0	от 0,002 до 20
Ванадий	от 0,01 до 5,0	от 0,001 до 10,0
Титан	от 0,01 до 5,0	от 0,001 до 5,0
Ниобий	от 0,01 до 2,0	от 0,001 до 3,0
Цирконий	-	от 0,001 до 0,5
Свинец	-	от 0,001 до 0,5
Олово	-	от 0,0005 до 0,25
Цинк	-	от 0,001 до 0,05
Сурьма	-	от 0,001 до 0,05
Бор	-	от 0,0001 до 0,10
Висмут	-	от 0,001 до 0,05
Кальций	-	от 0,0005 до 0,05
Азот	-	от 0,001 до 0,05
Магний	-	от 0,001 до 0,20
Церий	-	от 0,001 до 0,20

Следует особо отметить, что в стандарте указаны **стационарные** рентгенофлуоресцентные спектрометры с **высокой мощностью** излучения. Именно высокая мощность рентгеновского излучения позволяет анализировать некоторые легкие элементы на стационарных установках.

Как вы могли заметить, в перечне измеряемых элементов отсутствуют **углерод, алюминий, мышьяк, цирконий, свинец, олово, цинк, сурьма, бор, висмут, кальций, азот, магний, церий**, анализ которых атомно-эмиссионным методом не вызывает трудностей. Измерение концентрации этих элементов методом РФА не доступен даже на мощных стационарных установках, не говоря уже о переносных.



Сравнение портативного РФА анализатора с оптико-эмиссионным спектрометром. Время анализа.



Среднее время в стандартных режимах анализа на портативных рентгенофлуоресцентных и искровых оптико-эмиссионных спектрометрах соизмеримо.

Разница становится весьма заметна в режиме измерения малых концентраций, в этом режиме у РФ анализаторов время анализа может увеличиваться с десятков секунд до нескольких минут.



В то время как время анализа у искровых спектрометров остается прежним – 20 секунд на одно измерение, 1.5 – 2.0 минуты полный анализ.





Сравнение портативного РФА анализатора с оптико-эмиссионным спектрометром. Стоимость анализа.

Основными расходными материалами у мобильных рентгено-флуоресцентных спектрометров без гелиевой продувки аналитической камеры являются аккумуляторы и рентгеновская трубка. Аккумуляторы стандартно выдерживают 1000 циклов перезарядки и стоимость новых относительно невелика.

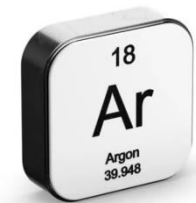
Наиболее дорогостоящим расходным материалом является малогабаритная рентгеновская трубка, стоимость замены которой составляет от 35% от стоимости спектрометра.



Для портативных РФ-анализаторов с гелиевой продувкой, используемой для увеличения чувствительности, к стоимости добавляется цена гелия. Стоимость заправки 10-литрового баллона составляет порядка 1500-2500 р.

Основными расходными материалами для оптико-эмиссионных спектрометров являются [аргон высокой чистоты](#) и электричество.

ОЭС с вакуумируемой оптической системой используют аргон ВЧ только для плазмообразования, его расход в таком режиме весьма скромный, в среднем не более 3-5 литров газа на один анализ. Стандартного сорокалитрового баллона аргона ВЧ в таком режиме хватит более чем на 1000 анализов. Не трудно посчитать стоимость одного анализа исходя из цены аргона.





Сравнение портативного РФА анализатора с оптико-эмиссионным спектрометром. Размер и форма проб.

Согласно ГОСТов на методы атомно-эмиссионного спектрального анализа металлов и сплавов анализируемые образцы должны быть в виде однородных монолитов без каких-либо полостей и включений, свободными от окалина, окислов, масляных и иных загрязнений, соизмеримы по размеру со стандартными образцами по которым проводилась калибровка спектрометра. Требование к размерам обусловлено некоторым нагревом образцов искровым разрядом. В случае анализа тонких лент (фольг) или проволок энергия разряда способна перегреть или оплавить анализируемый образец, что приведет к серьезному искажению результатов.

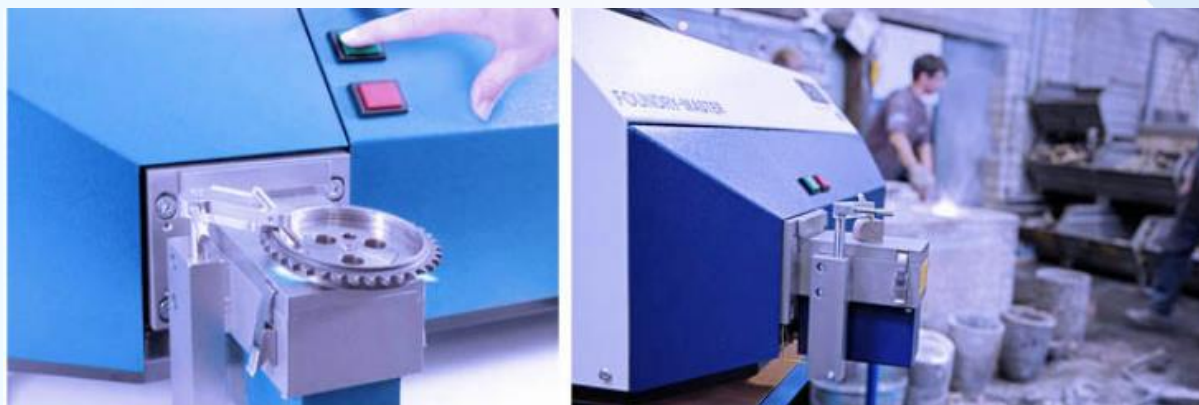
Основные требования по чистоте поверхности сохраняются и для рентгено-флуоресцентного метода, т.к. и в том и в другом случае вам нужен анализ образца, а не загрязнений на его поверхности. Но, учитывая значительно более низкую чувствительность мобильных РФ-анализаторов, а так же их слабую чувствительность к присутствию воздуха в зоне анализа, эти приборы хорошо зарекомендовали себя при анализе металлических отходов (стружка, лом), а так же порошкообразных и иных проб различного происхождения, в том числе тонкопленочных и лакокрасочных покрытий.





Сфера применения спектрометров, универсальность

Основная область применения искровых эмиссионных спектрометров – **высокоточный**, в том числе **сертификационный экспресс** анализ металлов и сплавов в широком диапазоне концентраций легирующих и примесных элементов. Как уже отмечалось выше, у данных приборов нижние пределы измеряемых концентраций колеблются от 0.00001 до 0.001 % в зависимости от модели спектрометра и химического элемента.



Эмиссионные спектрометры могут быть настроены для анализа как **чистых металлов**, так и **любых групп сплавов**, в том числе сложных и многоосновных. Они могут применяться для подтверждения марок сплавов **по всем требуемым элементам** как на **входном контроле** в машиностроении, так и на металлургических предприятиях для **контроля плавки**, а также для лабораторных исследований.



Сфера применения спектрометров, универсальность

Для портативных РФА спектрометров оптимальная область применения другая – сортировка металлолома на шихтовом дворе с учетом ограничений по перечню измеряемых элементов. В силу крайне низкой чувствительности к легким химическим элементам использовать данные приборы для анализа черных металлов не рекомендуется.

В тоже время малые габариты, мобильность, возможность анализа сварных швов, лома и шлаков, сохранение товарного вида образца в месте анализа и возможность работы без предварительной калибровки (при использовании метода фундаментальных параметров), являются несомненными преимуществами данного типа приборов.





Рентгено-флуоресцентный спектральный анализ. Метод контроля толщины покрытий. Модели.



Анализатор покрытий рентгено-флуоресцентный X-STRATA 920

- ✓ Послойное измерение толщины (4 слоя + основание) многослойных гальванических покрытий неразрушающим методом
- ✓ Анализ толщины металлических покрытий на печатных платах
- ✓ Анализ покрытий на образцах неровной формы
- ✓ Анализ растворов
- ✓ Анализ покрытия в заданных точках покрытий
- ✓ Диапазон измеряемых элементов Ti22 до U92
- ✓ Максимальная высота образца 160 мм



Рентгено-флуоресцентный спектральный анализ. Метод контроля толщины покрытий. Модели.



**Рентгено-флуоресцентный
анализатор покрытий Maxxi 6**

- ✓ Послойное измерение толщины (4 слоя + основание) многослойных гальванических покрытий неразрушающим методом
- ✓ Анализ толщины металлических покрытий на печатных платах
- ✓ Анализ покрытий на образцах неровной формы
- ✓ Анализ растворов
- ✓ Анализ покрытия в заданных точках покрытий
- ✓ Анализ химического состава металлов и сплавов любое количество элементов
- ✓ Диапазон измеряемых элементов Al¹³ до U⁹²
- ✓ Минимальная толщина покрытия Au 10 нм
- ✓ Возможность создания собственных схем измерения
- ✓ Управление перемещением с помощью джойстика и/или из программы анализатора.
- ✓ 25 предустановленных программ перемещения.
- ✓ Специальные инструменты для линейных и нелинейных серийных измерений.
- ✓ Полная статистическая обработка данных.
- ✓ Щелевая измерительная камера (500 мм x 450 мм x 350 мм)



Рентгено-флуоресцентный спектральный анализ. Модели.



X-MET 8000

- ✓Скорость анализа: 2-5 секунд
- ✓Диапазон обнаружения элементов: от 0% до 100%
- ✓Анализ всех металлов, включая легкие: Mg, Al, Si, P и S
- ✓Время работы от аккумулятора: 10-12 часов, 16 часов в режиме ожидания
- ✓Вес прибора с аккумулятором: 1,5 кг
- ✓Вес прибора в ударопрочном кейсе с основными аксессуарами не превышает 5 кг

Анализ объектов любых форм и размеров: проволока, фольга, порошок, стружка, сварные швы. Возможность анализа металлов на любой основе, сложных высоколегированных сплавов, спецсплавов, ферросплавов, драгметаллов, припоев, лигатур, а также пластиков, руд, почв, шлаков.



Безопасность спектральных анализаторов

Потенциально рентгенофлуоресцентные анализаторы представляют опасность, т.к. содержат в конструкции источники радиационного (рентгеновского) излучения и высокого напряжения. Источником излучения является рентгеновская трубка мощностью 4 - 10 Вт. Питание трубки осуществляется от высоковольтного источника питания с номинальным напряжением 40 кВ и выходным током 0.5 мА.

В этом кроется их особая опасность. Если воздействие электрического тока ощущается сразу и человек, инстинктивно, будет пытаться прекратить это воздействие (отдернуть руку и т.п.), то воздействие радиационного излучения неощутимо и от того еще более опасно.

Опасность рентгеновского излучения заключается в вызываемых им негативных последствиях на здоровье человека, а именно:

- изменение состава крови после облучения в даже небольших избыточных дозах. В этом случае изменения являются обратимыми
- необратимые изменения состава крови под воздействие длительного избыточного излучения
- образование катаракт
- повышение риска заболевания раком, в том числе раки крови
- раннее старение

В силу наложенного ограничения на мощность рентгеновского источника портативных РФ-анализаторов, их энергия излучения не столь высока как у стационарных, но при использовании этих приборов обязательно безоговорочное соблюдение всех правил эксплуатации из руководства пользователя, **«Норм радиационной безопасности НРБ-99»** и **«Основных санитарных правил обеспечения радиационной безопасности ОСПОРБ-99»**.



Второй источник опасности – высокое (40 кВ) напряжение питания рентгеновской трубки.

Поражение электрическим током опасно тем, что вызывает нарушение координации, обморочные состояния с возможными травмами при падении, спазмы мышц способны спровоцировать нарушение дыхания, и даже остановку сердца. В силу особенностей распространения высокого напряжения, повышенная влажность, пыль, микротрещины в изоляции и другие факторы способны увеличить вероятность поражения электрическим током.

Конструкции мобильных рентгеновских спектрометров ведущих фирм-производителей разработаны с учетом жестких требований к безопасности, но гарантированно обеспечивают защиту только при строгом соблюдении персоналом всех правил эксплуатации и техники безопасности. Тем не менее, работники, эксплуатирующие рентгенофлуоресцентные спектрометры, обязательно должны иметь **II группу допуска к работам на электроустановках с напряжением выше 1000 В**. Санитарные правила и нормы СанПиН относят операторов рентгеновских спектральных установок (приборов) к категории А с обязательным периодическим медицинским осмотром. Беременные и кормящие женщины полностью освобождаются от работы на любых рентгеновских приборах и установках от момента подтверждения беременности до окончания грудного вскармливания.

Атомно-эмиссионные спектрометры не содержат источников ионизирующего радиационного излучения. Персонал, выполняющий измерения и проводящий обслуживание должен иметь только допуск к эксплуатации установок до 1000 В.



Лазерно-эмиссионный спектральный анализ

Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС) — один из методов атомно-эмиссионного спектрального анализа, в котором используют спектры плазмы лазерного пробоя (лазерной искры) для анализа твёрдых образцов, жидкостей, газовых сред, взвешенной пыли и аэрозолей.

В лазерной искре формируется весьма горячая плазма (до 40 тыс. кельвин при концентрации электронов до $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$). При этом плазма факела, экстрагируемого из совершенно разных образцов, часто обладает схожими характеристиками. Использование фемтосекундных лазерных импульсов (короче 1000 фс) предельно упрощает процесс мгновенного испарения и ионизации вещества без влияния теплопередачи по объёму образца и экранирования лазерного излучения плазмой факела, формирование которой происходит уже после окончания лазерного импульса. Эти факторы улучшают воспроизводимость анализа.

- Высокая скорость анализа и идентификация сплава – 1 секунда;
- Не требует лицензирования из-за отсутствия источников ионизирующего излучения (ИИИ);
- Отсутствует необходимость в настройке и калибровке перед началом работы;
- Пределы обнаружения (в зависимости от элемента и основы): 0.02 – 0.2%;
- Высокая стабильность и воспроизводимость полученных результатов;
- Стабильность работы на протяжении всего срока эксплуатации (15 лет);
- Удобный интерфейс и простота эксплуатации – не требуется специальных знаний оператора.





Лазерно-эмиссионный спектральный анализ

Применение ультрафиолетовых лазеров позволяет обеспечить лучшую эффективность и воспроизводимость лазерной абляции и, следовательно, более высокую точность анализа, чем это достижимо при помощи менее сложных и более распространённых инфракрасных лазеров.

В практических приложениях наибольшие сложности вызывают проблемы градуировки и не впечатляющие пределы определения (около 10^{-3} % с относительной погрешностью 5—10 %). Во многих случаях градуировка остается лишь приблизительной. В случаях анализа материалов, представляющих неоднородные смеси веществ (например [руд](#) и металлургических [шихт](#)), необходима трудоёмкая [пробоподготовка](#) образцов.

С целью снижения пределов определения в ЛИЭС иногда используются сдвоенные лазерные импульсы. В идеальном варианте первым коротким ультрафиолетовым импульсом производится лазерная экстракция (создаётся факел), а вторым, более длинным, инфракрасным импульсом производится дополнительный нагрев плазмы факела.

Портативный лазерный анализатор VULCAN Smart



10:43 AM ANALYZE

SS316

✓ ● ●

Element	%	MIN	MAX
Cr	16.47	16.00	18.00
Ni	10.45	10.00	14.00
Mo	2.01	2.00	3.00
Fe	69.31	60.00	73.00
Mn	0.88	0.00	2.00
Cu	0.39	n/a	n/a



Лазерно-эмиссионный спектральный анализ

Лазерный анализатор Vulcan

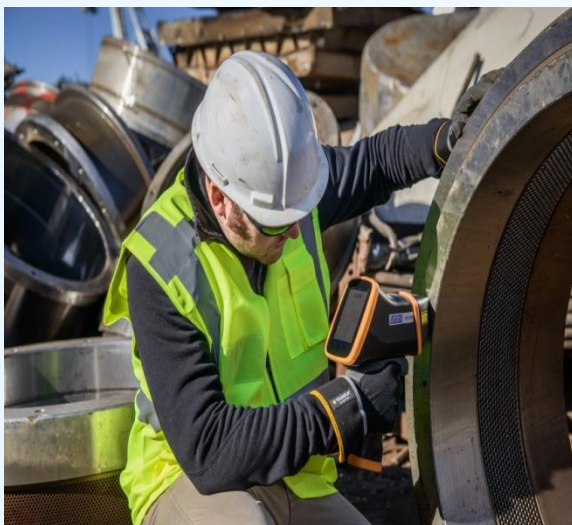


**Технология LIBS от OXFORD INSTRUMENTS
(спектроскопия возбуждения лазерным пробоем) –
Лазерная эмиссионная спектроскопия.**

- Самый быстрый портативный анализатор металлов из существующих**
- Точное и быстрое определение «легких элементов» Be, Al, Mg, Si.**
- Высокая степень защиты от пыли, влаги, падения и повреждений (Единственный в мире лазерный анализатор с IP54).**
- Длительная автономная работа от аккумулятора**



Лазерно-эмиссионный спектральный анализ



Анализируемые элементы:

Be Mg Al Si Ca Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Zr Nb Mo Ag Cd
Sn Sb W Au Pb Bi

Способ анализа спектра – эмпирические калибровки

Возможность работы со сталями, алюминиевыми, титановыми, никелевыми, медными, магниевыми, сплавами на основе Pb, Sn, Au, Ag, Zn, W.

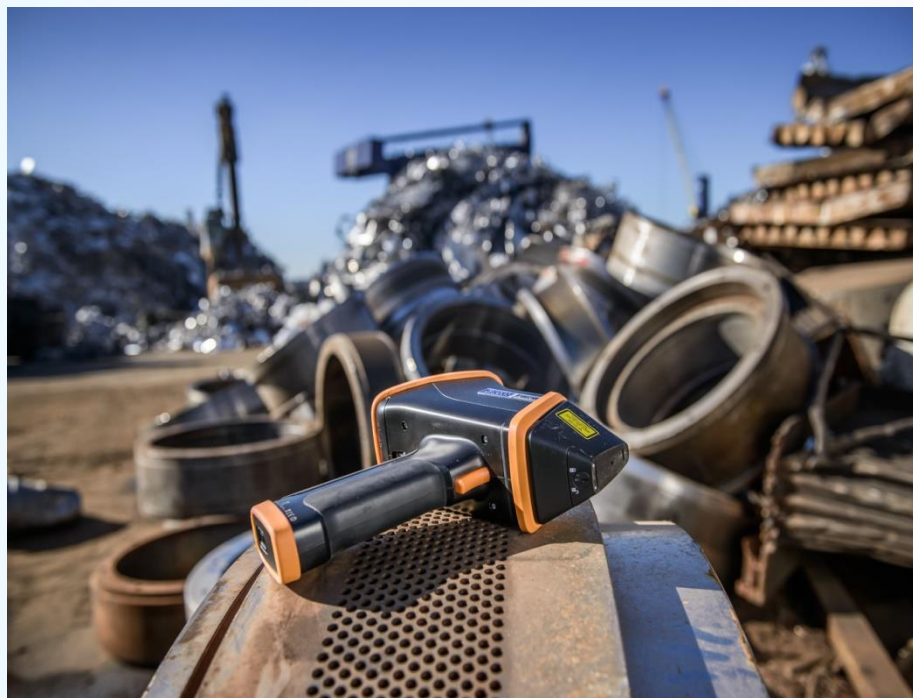
Скорость анализа – 1 секунда.



Лазерно-эмиссионный спектральный анализ



- 1) Анализ основных легирующих элементов и подтверждение марки.
- 2) Нет необходимости в recalibration and настройке.
- 3) Автоматический выбор подпрограммы.





НГТУ им. Р.Е. Алексеева



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!!!