

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2790797

СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Мустафаев Александр Сеит-Умерович (RU), Сухомлинов Владимир Сергеевич (RU), Попова Анна Николаевна (RU), Бровченко Иван Витальевич (RU)*

Заявка № 2022114121

Приоритет изобретения **26 мая 2022 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **28 февраля 2023 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **26 мая 2042 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G01J 3/443 (2023.01)

(21)(22) Заявка: 2022114121, 26.05.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.05.2022

Дата регистрации:
28.02.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.05.2022

(45) Опубликовано: 28.02.2023 Бюл. № 7

Адрес для переписки:
190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., 2,
фгбоу во "Санкт-Петербургский горный
университет", Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Мустафаев Александр Сеит-Умерович (RU),
Сухомлинов Владимир Сергеевич (RU),
Попова Анна Николаевна (RU),
Бровченко Иван Витальевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: CN 107167430 A, 15.09.2017. EP
176625 A2, 09.04.1986. US 2006197956 A1,
07.09.2006. RU 2314516 C2, 10.01.2008.

(54) СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

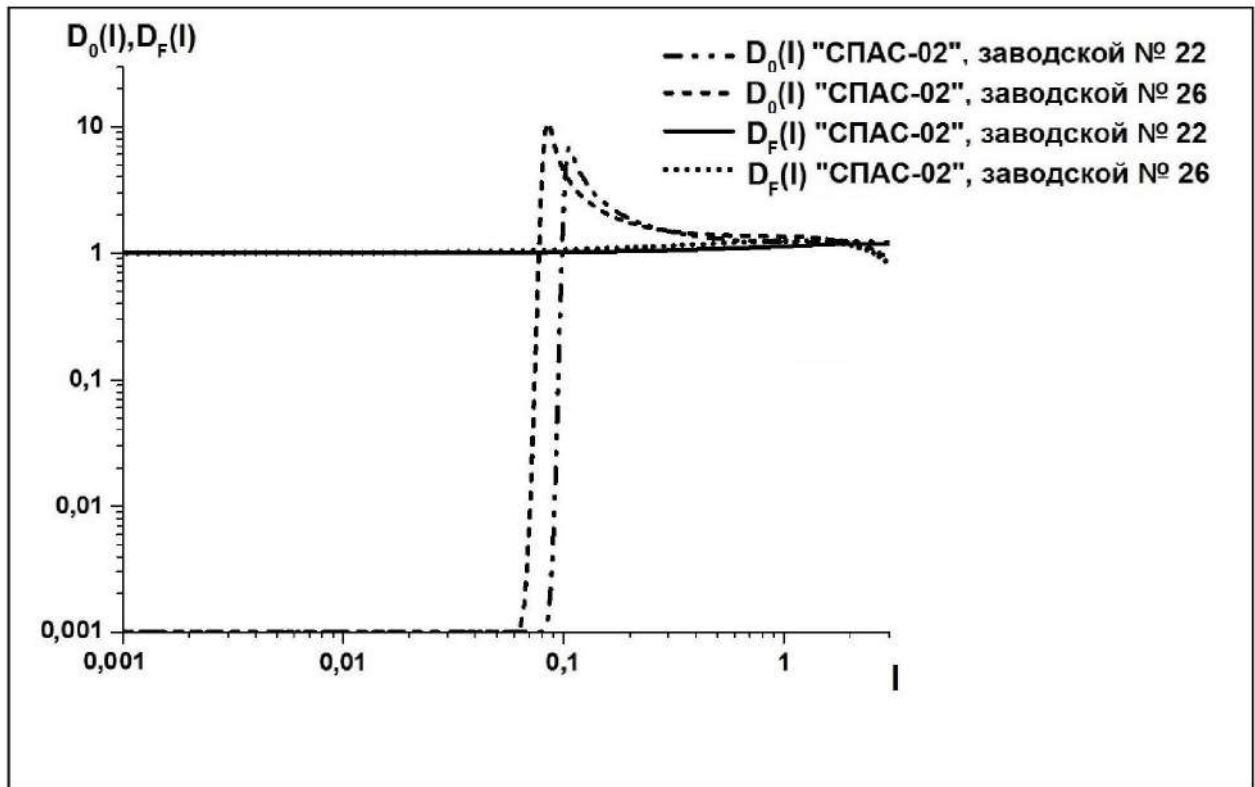
(57) Реферат:

Изобретение относится к области атомно-эмиссионного анализа и касается способа измерения параметров спектральных линий при определении содержания примесей в металлах и сплавах. При осуществлении способа продувают образец потоком аргона высокой частоты, затем осуществляют зажигание периодического разряда и фокусировку излучения на входную щель спектрографа. Далее измеряют интенсивность аналитической линии путем суммирования величин оцифрованных зарядов отдельных пикселей фотодиодных приборов с зарядовой связью, на которые попадает изображение аналитической линии выбранного примесного

элемента. Затем осуществляют расчет точной поправки к значению фона плазмы, после чего проводят компьютерное моделирование конфигурации кривой фонового излучения с учетом найденной точной поправки. Получают истинную интенсивность аналитической линии примесного элемента путем исключения сигнала, который соответствует интенсивности фонового излучения плазмы и строят градуировочные графики по двум стандартным образцам. Технический результат заключается в повышении точности и достоверности определения примесей в металлах и сплавах. 3 ил., 1 табл., 4 пр.

RU 2 790 797 C1

RU 2 790 797 C1



Фиг. 2

RU 2790797 C1

RU 2790797 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
G01J 3/443 (2023.01)

(21)(22) Application: **2022114121, 26.05.2022**

(24) Effective date for property rights:
26.05.2022

Registration date:
28.02.2023

Priority:

(22) Date of filing: **26.05.2022**

(45) Date of publication: **28.02.2023** Bull. № 7

Mail address:

**190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., 2, fgbou
vo "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet",
Patentno-litsenziionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Mustafaev Aleksandr Seit-Umerovich (RU),
Sukhomlinov Vladimir Sergeevich (RU),
Popova Anna Nikolaevna (RU),
Brovchenko Ivan Vitalevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi
universitet» (RU)**

(54) **METHOD FOR MEASURING PARAMETERS OF SPECTRAL LINES IN DETERMINING THE CONTENT OF IMPURITIES IN METALS AND ALLOYS**

(57) Abstract:

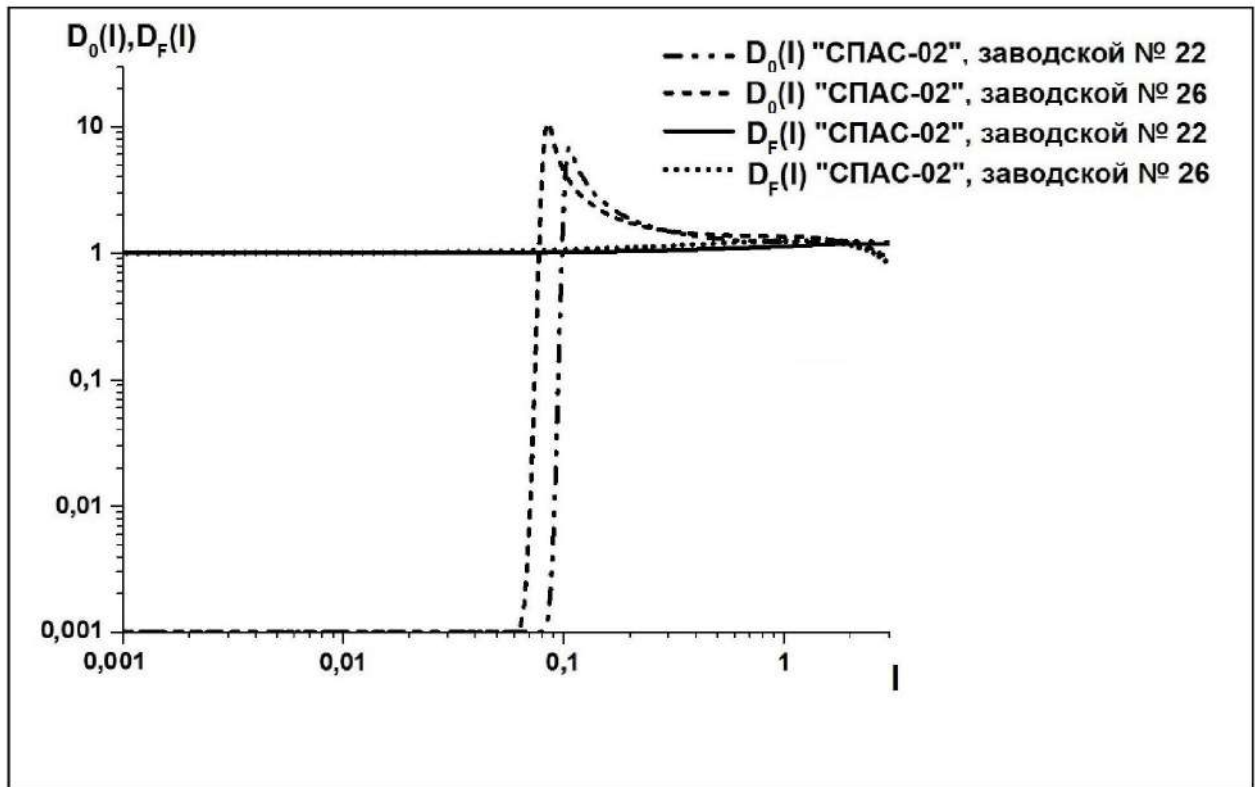
FIELD: atomic emission analysis.

SUBSTANCE: when implementing the method, the sample is purged with a high-frequency argon flow, then a periodic discharge is ignited, and radiation is focused on the entrance slit of the spectrograph. Next, the intensity of the analytical line is measured by summing the values of the digitized charges of the individual pixels of the photodiode devices with charge coupling, on which the image of the analytical line of the selected impurity element falls. Then, an exact correction to the value of the plasma background is

calculated, after which computer modelling of the configuration of the background radiation curve is carried out, taking into account the found exact correction. The true intensity of the analytical line of the impurity element is obtained by eliminating the signal that corresponds to the intensity of the background radiation of the plasma and building calibration graphs for two standard samples.

EFFECT: increasing the accuracy and reliability of the determination of impurities in metals and alloys.

1 cl, 3 dwg, 1 tbl, 4 ex



Фиг. 2

RU 2790797 C1

RU 2790797 C1

Изобретение относится к атомно-эмиссионному анализу металлов и сплавов.

Известен способ спектрального анализа проб (патент РФ № 2129267, опубл. 20.04.1999), заключающийся в том, что берут навески исследуемой пробы и эталонные пробы, используют для элементного и фазового анализа эмиссионный спектральный метод анализа с введением порошковой пробы в дуговой разряд с помощью метода просыпки-вдувания. Для полного испарения в плазму труднолетучих элементов струю дезинтегрированных частиц порошковой пробы направляют на раскаленные концы электродов, где частицы полностью испаряются и затем поступают в плазму разряда. При фотоэлектрической регистрации излучения спектральных линий элементов, входящих в состав отдельных частиц пробы, и фонового излучения вблизи них применяют периодическую регистрацию излучения плазмы с синхронным накоплением аналитических сигналов в течение менее 0,01 с. Далее накопленные сигналы анализируют, выбирают сигналы, при которых в плазме разряда находились определяемые компоненты, и используют их для построения калибровочных графиков. Для повышения точности используют смешивание пробы с буферной смесью.

Недостатком данного способа является ограниченность его использования только для анализа порошковых материалов и невозможность применения для анализа металлов и сплавов без предварительного перевода их в порошкообразное состояние и дальнейшего смешивания с буферной смесью для улучшения контроля за процессом массопереноса. При анализе твердых образцов данным способом невозможно введение каких-либо элементов контроля в пробу без ряда манипуляций для перевода его в другое состояние, порошок, сплавление с флюсом и др. Кроме того, поскольку фоновое излучение определяется вблизи спектральной линии, а не в месте ее реального расположения на фокальной поверхности спектрального прибора, то такое определение фона нельзя считать точным и оно будет вносить погрешность при определении малых концентраций определяемых атомов.

Известен способ интегрально-сцинтилляционного спектрального анализа (патент РФ № 2172949, опубл. 27.08.2001), включающий испарение и атомизацию исследуемого материала, возбуждение его атомов в плазме источника возбуждения, регистрацию спектров излучения плазмы с применением интегрально-сцинтилляционного метода регистрации спектров, в котором используют периодическое накопление аналитических спектральных сигналов с временем этого накопления более 0,01 сек, и расчет результатов анализа с использованием спектральных сигналов линий элементов с учетом фона и сортировки сигналов по соотношению сигнала к флуктуациям фона для каждого из накоплений сигналов.

Недостатками данного способа являются недостаточные чувствительность и точность при определении низких концентраций примесных элементов, которые обусловлены, в том числе, неточным определением фонового излучения плазмы.

Известен способ уменьшения фонового излучения спектра (патент США № US 2006/0197956A1, опубл. 07.09.2006), который описывает алгоритм стандартной методики спектрального анализа с применением алгоритма обработки информации на основе регрессионных методов, в том числе метода наименьших квадратов с переменным разрешением кривой. Метод включает в себя контакт пустого образца с излучением, достаточным для получения фонового излучения спектра; выполнение анализа внутренней размерности в фоновом спектре, достаточного для получения множественных корреляций между переменными в фоновом спектре; идентификацию и сохранение внутренней размерности переменных в фоновом спектре; воздействие электромагнитным излучением, достаточным для получения экспериментального

спектра, на экспериментальный образец; выполнение регрессионного анализа экспериментального спектра, основанного на известных характеристиках чистых веществ, эффективного для обеспечения имитационного спектра; математическое управление частями экспериментального и имитационного спектра, эффективное для обеспечения остаточного спектра; сопоставление по крайней мере части остаточного спектра с внутренней размерностью фонового спектра, эффективное для идентификации любых образцов, присутствующих в остаточном спектре; математическое моделирование спектра экспериментального образца, эффективное для обеспечения экспериментального спектра с уменьшенным фоновым шумом.

- 10 Недостатками являются присутствие необъяснимого количества величин, являющихся случайными и представленными в виде случайных ошибок, а также предлагается сугубо формальная подгонка представленной в виде системы уравнений модели при помощи введения специальных подгоночных коэффициентов, под эмпирический материал, которая носит субъективный характер выбора вида конкретной зависимости.
- 15 Определение фонового излучения «пустой пробы» может отличаться от такового для образца с примесями в силу влияния последних на параметры плазмы.

Известен способ определения массовых долей элементов в материалах и сплавах (патент РФ № 2314516, опубл. 27.03.2007), в котором для определения содержания массовых долей элементов в материалах и сплавах производится возбуждение излучения образца в низкотемпературной плазме, регистрация эмиссионного спектра образца, измерение интенсивности аналитической линии элемента и линии сравнения, расчет содержания искомого элемента в пробе производится по физической модели, содержащей выражения для параметров, характеризующих устойчивое состояние низкотемпературной плазмы в стандартном образце по отношению к пробе и способность к излучению низкотемпературной плазмы относительно стандартного образца по каждому элементу. В данном способе предлагается использование одного контрольного образца и задача решается при помощи метода наименьших квадратов.

Недостатком данного способа является то, что предлагаемая физическая модель формирования излучения низкотемпературной плазмы с двумя параметрами, не обеспечивает определение концентраций малых примесных концентраций, а именно менее сотых процента, а пригодна лишь для измерения сравнительно больших примесных концентраций. Причина вышесказанного состоит в том, что для описания основных параметров низкотемпературной плазмы необходимо существенно больше двух параметров.

35 Известен способ измерения параметров спектральных линий (патент Китая № CN 107167430 А, опубл. 15.09.2017), принятый за прототип, который включает регистрацию фоновой эмиссионной спектрограммы, снимаемой при отсутствии образца в камере, и содержащей m спектральных данных, регистрацию спектрограммы образца, включающей спектрограмму непрерывного фона с m спектральных данных. Данные, снятые при регистрации спектра образца в качестве фоновых данных, обозначенные как N , и соотносящиеся с зарегистрированными в качестве фоновой спектрограммы без наличия образца в камере, обозначенными как n , притом $n \leq m$ и это положительные целые числа. В данном способе показано, что это согласуется с данными фоновой спектрограммы образца и коррекцией фоновой спектрограммы, снятой в отсутствие образца и приведены соотношения для коррекции полученных данных с целью определения реального фонового излучения, а также изложены поправочные расчеты для выборки, подгонки и дальнейшего вычитания фонового излучения эмиссионного спектра, с целью повышения точности измерения полученной сигнальной

спектрограммы.

Недостатком способа является то, что для получения точного фонового излучения в месте расположения аналитической линии определяемого элемента необходимо провести несколько измерений ее интенсивности при различных концентрациях определяемого элемента, в том числе и при нулевой концентрации - то есть при отсутствии образца. Однако интенсивность фонового излучения при заданной длине волны может зависеть от концентрации в плазме примесных атомов, что не учтено в предлагаемом алгоритме.

Техническим результатом является повышение точности и достоверности определения примесей в металлах и сплавах.

Технический результат достигается тем, что образец продувают потоком аргона высокой частоты, затем осуществляют зажигание периодического разряда и фокусировку излучения на входную щель спектрографа, далее измеряют интенсивность аналитической линии путем суммирования величин оцифрованных зарядов отдельных пикселей фотодиодных приборов с зарядовой связью, на которые попадает изображение аналитической линии выбранного примесного элемента, по полученной величине интенсивности осуществляют расчет точной поправки к значению фона плазмы, после чего проводят компьютерное моделирование конфигурации кривой фонового излучения с учетом найденной точной поправки к значению фона плазмы в месте расположения аналитической линии и получают истинную интенсивность аналитической линии примесного элемента путем исключения сигнала, который соответствует интенсивности фонового излучения плазмы и не зависит от концентрации данного примесного элемента, далее строят градуировочные графики по двум стандартным образцам, и используют полученные градуировочные графики при дальнейших измерениях.

Способ поясняется следующими фигурами:

фиг. 1 – градуировочная кривая для спектрометра «СПАС-02» и «СПАС-05»;

фиг. 2 – графики зависимости наклона градуировочной кривой для спектрометра «СПАС-02»;

фиг. 3 – графики зависимости наклона градуировочной кривой для спектрометра «СПАС-05».

Способ осуществляется следующим образом. Для определения химического состава проба сплава, химический состав которого надо определить, в виде монолитного цилиндра диаметром от 45 до 50 мм, высотой от 28 до 30 мм ставится на столик и помещается в камеру прибора, в которой при помощи регулировочного устройства устанавливается допустимый промежуток между пробой и электродом, электрод при этом соединен с генератором. Далее в камере создается вакуум и затем начинают насосом продувать образец потоком аргона высокой частоты. Затем для зажигания периодического разряда униполярной искры к промежутку через электрод прикладывается импульсное напряжение, возникает разряд, под действием которого возникает излучение возбужденных атомов и ионов пробы, которое фокусируется кварцевой линзой на входную щель спектрографа, и раскладывается в линейчатый спектр при помощи дифракционной решетки. Разложенный спектр регистрируется при помощи системы регистрации спектра на базе набора фотодиодных приборов с зарядовой связью (ФПЗС), полученный спектр преобразуется в цифровой вид и отображается при помощи программного обеспечения на экране компьютера. Для определения содержания примесного элемента в пробе производится измерение зарегистрированной интенсивности аналитической линии этого элемента путем суммирования величин оцифрованных зарядов отдельных пикселей ФПЗС, на которые

попадает изображение аналитической линии выбранного примесного элемента. Для точного определения интенсивности излучения примесного элемента исключают сигнал, который соответствует интенсивности фонового излучения плазмы, и не зависит от концентрации данного примесного элемента. Строят градуировочные графики зависимости интенсивностей линии анализируемого элемента с учетом влияния фонового излучения плазмы от его концентрации, или обратных функций, для настройки эмиссионных спектрометров.

При измерении фонового излучения вблизи аналитической линии, слева и справа от нее, и компьютерного моделирования получаемой конфигурации кривой фонового излучения непосредственно в спектральном диапазоне, занимаемом аналитической линией, для повышения точности нахождения значения реального фона плазмы под аналитической линией используют следующий алгоритм суммирования интенсивностей по пикселям линейки или матрицы ФПЗС:

$$I_i = \sum_{k=1}^M I_{ki}, \quad (1), \text{ где:}$$

I_i - интенсивность аналитической линии i -того стандартного образца (СО);

M - количество пикселей, сигнал которых суммируется;

N - количество стандартных образцов, пронумерованных по возрастанию концентрации, притом младшему эталону присваивают №1 и т.д.;

I_{ki} - интенсивность в k -том пикселе аналитической линии i -того стандартного образца.

Для устранения искажений градуировочной кривой при низких концентрациях C , чтобы удовлетворить требование нулевой интенсивности при нулевой концентрации, поскольку форма реального фонового излучения плазмы не совпадает с формой линии отсечки, на первом этапе преобразуют формулу для стандартной процедуры построения градуировки с использованием массивов данных $I_i, C_i, i=1, \dots, N$,

$$C = F(I), \quad (2), \text{ где:}$$

$F(I)$ - полином не старше 4-той степени,

C_i - относительная, или абсолютная - в зависимости от аналитической задачи,

концентрация примеси в i -том образце,

а интенсивность суммируют по пикселям:

$$I_i = I_{ai} + I_F, \quad (3), \text{ где:}$$

I_{ai} - интенсивность аналитической линии i -того СО, $I_F = \sum_{k=1}^M I_{fk}$ - интенсивность фона в месте расположения этой линии, соответственно, представляющая собой сумму фоновых интенсивностей I_{fk} в каждом k -том пикселе. Для нахождения величины I_f составляют массив данных $\Delta I_i = I_i - I_j = I_{ai} - I_{aj}, \Delta C_i = C_i - C_j$; где $i=1, \dots, N$. Данный массив имеет также N значений величин ΔI_i и ΔC_i и в нем уже не фигурирует величина I_f .

Методом наименьших квадратов аппроксимируют этот массив полиномом

$$\Delta C = F_a(\Delta I) \quad (4)$$

После нахождения точной поправки к значению фона плазмы в месте расположения аналитической линии строят градуировку

$$C = F_A(I - I_F). \quad (5)$$

Во избежание значительных неточностей при определении относительно малой величины, I_f меньше интенсивности первого образца I_j , поскольку в силу способа нумерации СО индекс i невелик, так как вклад точек с наиболее низкой концентрацией существенно меньше вклада точек с высоким индексом i , т.е. точек с большой

концентрацией.

Для коррекции влияния спектрального коэффициента пропускания прибора вследствие загрязнения оптических элементов системы освещения щели, изменения параметров радиоэлектронных компонентов источника возбуждения спектра, селективного старения приемников излучения системы регистрации спектрометра и т.п. проводят рекалибровку прибора, которую с учетом полученного точного значения плазменного фона производят следующим образом.

После изменения спектрального коэффициента пропускания преобразуют зависимость для интенсивности аналитической линии некоторого примесного элемента при той же концентрации примеси I' в виде:

$$I = F_I(I'), \quad (6)$$

С учетом малых изменений спектрального коэффициента, разлагают функцию $F_I(I')$ в ряд по степеням I' и оставив первые два члена, получают линейный вид зависимости:

$$I = F_I(0) + \frac{dF_I(I')}{dI' \big|_{I'=0}} I', \quad (7), \text{ где:}$$

$$F_I(0) \text{ и } \frac{dF_I(I')}{dI' \big|_{I'=0}} \text{ зависят только от длины волны.}$$

Соответственно проводят измерение двух концентраций, находящихся вблизи верхней и нижней границ диапазона изменения концентрации в данной градуировке, а именно, крайних стандартных образцов, имеющих номера 1 и N . Две постоянные $F_I(0)$ и

$\frac{dF_I(I')}{dI' \big|_{I'=0}}$ приводят в следующий вид:

$$\frac{dF_I(I')}{dI' \big|_{I'=0}} = \frac{I'_N - I'_1}{I_N - I_1}; \quad F_I(0) = I_N - \frac{dF_I(I')}{dI' \big|_{I'=0}} I'_N. \quad (8)$$

Изменяют общепринятый алгоритм рекалибровки эмиссионного спектрометра, допускающий линейное преобразование интенсивности, коэффициенты которого не зависят от этой интенсивности. Разность интенсивностей $I - I_F$ в формуле (5) преобразуют по тому же закону, при этом для определения концентрации используют формулу (5) в следующем виде:

$$C = F_A \left[F_I(0) + \frac{dF_I(I')}{dI' \big|_{I'=0}} I'_N - I_F \right] \quad (9)$$

В результате точно определяют низкие и крайне низкие концентрации примесных элементов в образцах с учетом фонового излучения плазмы в камере спектрометра и проводят рекалибровку спектрометров по двум образцам с минимальной и максимальной концентрациями примесного элемента.

Способ поясняется следующими примерами.

Для проверки полученных результатов использовали данные, полученные при определении элементного состава низко- и среднелегированных сталей на трех эмиссионных спектрометрах «СПАС-02» и одном эмиссионном спектрометре «СПАС-05», обладающих некоторыми сходными характеристиками: оптическая схема Пашена-Рунге; диаметр круга Роуланда 330 мм; обратная линейная дисперсия - 1-й порядок спектра - не более 1,44 нм/мм; дифракционная решетка 2100 штрихов/мм; система из 7 многоэлементных ПЗС-детекторов с общим количеством каналов более 25000 и размером канала около 8 мкм; спектральный диапазон 174-455 нм, для невакуумного варианта: 185-455 нм; ширина спектральной щели не более 10 мкм; спектральное

разрешение не более 0,04 нм и не более 0,05 нм соответственно; минимальное время цикла накопления спектра не менее 0,001 с; время анализа 20 с; электропитание 220 В 50 Гц; потребляемая мощность 250 ВА в режиме ожидания, 400 ВА в момент горения искры; автоматическое профилирование и учет дрейфа; возбуждение спектра:

5 высокоэнергетическое обсыкивание, искровые режимы с различными параметрами, включая квазидуговой. В данных спектрометрах различными являются технологии изготовления спектрографа и генератора, а также существенно различной является фокусировка в районе линии СІ 193 нм, ширина линии различается двукратно.

После получения выходных данных значений интенсивностей аналитических линий
10 примеси углерода исследованных комплектов стандартных образцов и дальнейшей обработки при помощи разработанного метода с применением специализированного программного обеспечения были построены градуировочные кривые. Все градуировочные кривые были приведены к одному диапазону интенсивностей величин $I - I_F$ в области малых концентраций углерода из-за возможного существенного
15 различия коэффициента пропускания у различных приборов. Также исследовались зависимости наклонов градуировочных кривых с применением разработанного способа и без него. Были построены графики зависимости наклона градуировочной кривой от относительной интенсивности без коррекции фонового излучения плазмы $D_0(I)$, и
20 графики зависимости наклона градуировочной кривой от относительной интенсивности с точным учетом фонового излучения плазмы $D_F(I)$, функции $D_0(I)$, $D_F(I)$ с учетом разработанного метода определялись соотношениями, соответственно:

$$D_0(I) = \frac{I}{F(I)} \frac{dF(I)}{dI}; \quad D_F(I) = \frac{I - I_F}{F_A(I - I_F)} \frac{dF_A(I - I_F)}{dI}. \quad (10)$$

25 Пример 1. На спектрометре «СПАС-02», заводской номер № 22 производилось построение градуировочного графика для определения содержания углерода для комплекта ГСО 2382-91П/2385-91П в комплекте УГ0а-УГ9а для аналитической линии углерода СІ 193,09 нм с использованием разработанного способа точного учета фонового излучения плазмы. Градуировочная кривая показана на фиг. 1. Для приведения
30 к одному диапазону интенсивностей величин $I - I_F$ в области малых концентраций углерода был применен коэффициент k , значение которого указано в Табл. 1. Также производилось построение зависимостей наклонов градуировочных кривых до компьютерной обработки выходных данных полученных спектров комплектов стандартных образцов по разработанному методу корректировки интенсивности с
35 учетом фонового излучения плазмы с применением специализированного программного обеспечения и после нее. Графики зависимости наклона градуировочной кривой для спектрометра «СПАС-02» заводской номер № 22 представлены на фиг. 2. График зависимости наклона градуировочной кривой от относительной интенсивности без коррекции фонового излучения плазмы $D_0(I)$ представлен пунктирной линией,
40 состоящей из тире и двух точек, а график зависимости наклона градуировочной кривой от относительной интенсивности с точным учетом фонового излучения плазмы $D_F(I)$ представлен сплошной линией.

Пример 2. На спектрометре «СПАС-02», заводской номер № 26 производилось
45 построение градуировочного графика для определения содержания углерода для комплекта ГСО 10504-2014 в комплекте УГ0к-УГ9к для аналитической линии углерода СІ 193,09 нм с использованием разработанного способа точного учета фонового излучения плазмы. Градуировочная кривая показана на фиг. 1. Для приведения к одному

диапазону интенсивностей величин $I - I_F$ в области малых концентраций углерода был применен коэффициент k , значение которого указано в Табл. 1. Также производилось построение зависимостей наклонов градуировочных кривых до компьютерной обработки выходных данных полученных спектров комплектов стандартных образцов по разработанному методу корректировки интенсивности с учетом фонового излучения плазмы с применением специализированного программного обеспечения и после нее. Графики зависимости наклона градуировочной кривой для спектрометра «СПАС-02» заводской номер № 26 представлены на фиг. 2. График зависимости наклона градуировочной кривой от относительной интенсивности без коррекции фонового излучения плазмы $D_0(I)$ представлен пунктирной линией, состоящей из тире, а график зависимости наклона градуировочной кривой от относительной интенсивности с точным учетом фонового излучения плазмы $D_F(I)$ представлен пунктирной линией, состоящей из точек.

Пример 3. На спектрометре «СПАС-02», заводской номер № 25 производилось построение градуировочного графика для определения содержания углерода для комплекта ГСО 4165-91П в комплекте УГ0и-УГ9и для аналитической линии углерода СІ 193,09 нм с использованием разработанного способа точного учета фонового излучения плазмы. Градуировочная кривая показана на фиг. 1. Для приведения к одному диапазону интенсивностей величин $I - I_F$ в области малых концентраций углерода был применен коэффициент k , значение которого указано в Табл. 1. Графики зависимости наклона градуировочной кривой для спектрометра «СПАС-02» заводской номер № 25 представлены на фиг. 3. График зависимости наклона градуировочной кривой от относительной интенсивности без коррекции фонового излучения плазмы $D_0(I)$ представлен пунктирной линией, состоящей из тире и двух точек, а график зависимости наклона градуировочной кривой от относительной интенсивности с точным учетом фонового излучения плазмы $D_F(I)$ представлен сплошной линией.

Пример 4. На спектрометре «СПАС-05», заводской номер № 18 производилось построение градуировочного графика для определения содержания углерода для комплекта ГСО 8193-2002 в комплекте РГ25а-РГ31а для аналитической линии углерода СІ 193,09 нм с использованием разработанного способа точного учета фонового излучения плазмы. Градуировочная кривая показана на фиг. 1. Для приведения к одному диапазону интенсивностей величин $I - I_F$ в области малых концентраций углерода был применен коэффициент k , значение которого указано в Табл. 1. Графики зависимости наклона градуировочной кривой для спектрометра «СПАС-05» заводской номер № 18 представлены на фиг. 3. График зависимости наклона градуировочной кривой от относительной интенсивности без коррекции фонового излучения плазмы $D_0(I)$ представлен пунктирной линией, состоящей из тире, а график зависимости наклона градуировочной кривой от относительной интенсивности с точным учетом фонового излучения плазмы $D_F(I)$ представлен пунктирной линией, состоящей из точек.

Таблица 1 – значения коэффициентов k для различных спектрометров.

Наименование	Заводской номер	Коэффициент k
«СПАС-02»	22	1,07
«СПАС-02»	25	1,37
«СПАС-02»	26	1,00

«СПАС-05»	18	0,38
-----------	----	------

Согласно полученным результатам, в области относительных содержаний углерода ниже 0,15 – 0,3%, в зависимости от конкретного прибора, наклон градуировочной кривой возрастает, что приводит к росту среднеквадратичного отклонения для определяемой концентрации в несколько раз. Несмотря на то, что спектрометры обладают разными конструкционными особенностями и были использованы различные комплекты эталонов, в области малых концентраций кривые с коррекцией на точный учет фона имеют вид прямых с наклоном, равным единице, что является оптимальным для градуировок в эмиссионном спектральном анализе.

Сопоставление для каждого спектрометра графиков наклона градуировочной кривой выявило, что наклон $D_F(I)$ скорректированной по разработанному методу градуировочной кривой во всей области $I > I_F$ близок к оптимальному значению, равному 1, что обеспечивает минимальное среднеквадратичное отклонение при измерениях концентраций, и это позволяет проводить первичную градуировку спектрометров для конкретных типов сплавов не по комплектам из нескольких десятков стандартных образцов, а по двум эталонам с крайними значениями интенсивностей при помощи разработанного метода рекалибровки.

Способ обеспечивает существенное уменьшение среднеквадратичного отклонения при определении низких содержаний примесей в пробах; уменьшение предела обнаружения примесного элемента в пробе в случае, когда ошибка при учете фонового излучения плазмы превышает 3σ фона, а также обеспечивает использование при заводской калибровке серийно производимого прибора всего двух стандартных образцов, с помощью которых находятся по алгоритму рекалибровки параметры линейного преобразования интенсивности аналитической линии примесного элемента.

Способ позволяет увеличить предел обнаружения примесных элементов в области низких и сверхнизких концентраций элементов, уменьшить среднеквадратичное отклонение измерений концентрации, тиражирование градуировочных кривых одного прибора на другие приборы этого же типа, сокращение времени и упрощение выполнения анализа.

(57) Формула изобретения

Способ измерения параметров спектральных линий при определении содержания примесей в металлах и сплавах, включающий регистрацию спектрограммы образца, в которую включена спектрограмма непрерывного фона излучения плазмы, определение реального фонового излучения и вычитание фонового излучения эмиссионного спектра, отличающийся тем, что образец продувают потоком аргона высокой частоты, затем осуществляют зажигание периодического разряда и фокусировку излучения на входную щель спектрографа, далее измеряют интенсивность аналитической линии путем суммирования величин оцифрованных зарядов отдельных пикселей фотодиодных приборов с зарядовой связью, на которые попадает изображение аналитической линии выбранного примесного элемента, по полученной величине интенсивности осуществляют расчет точной поправки к значению фона плазмы, после чего проводят компьютерное моделирование конфигурации кривой фонового излучения с учетом найденной точной поправки к значению фона плазмы в месте расположения аналитической линии и получают истинную интенсивность аналитической линии примесного элемента путем исключения сигнала, который соответствует интенсивности фонового излучения плазмы и не зависит от концентрации данного примесного элемента, далее строят градуировочные графики по двум стандартным образцам, и используют полученные

градуировочные графики при дальнейших измерениях.

5

10

15

20

25

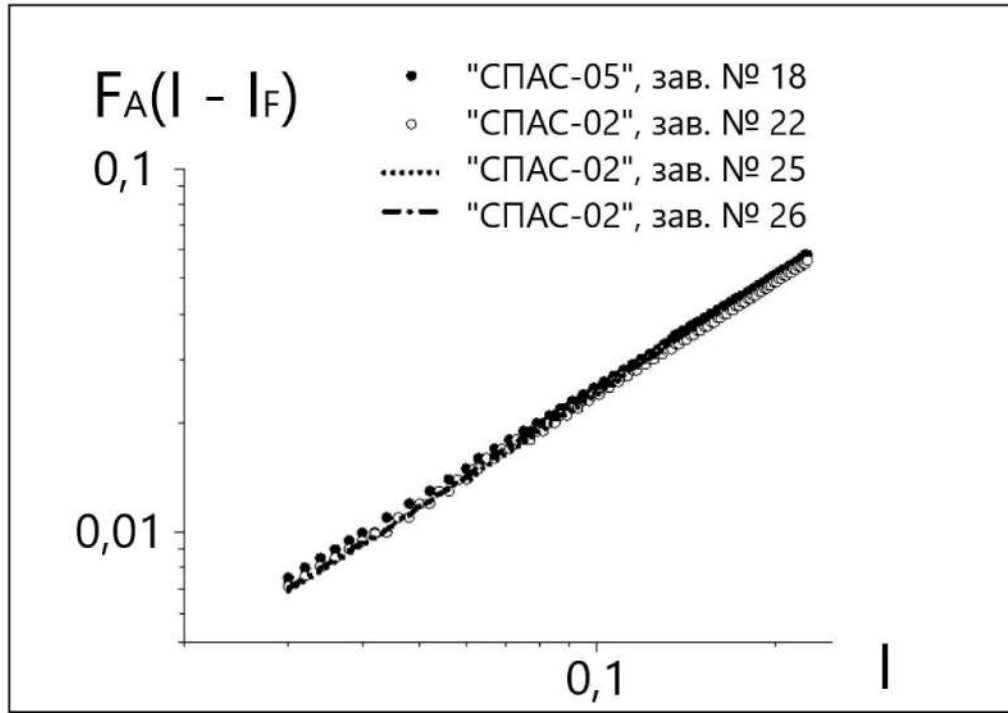
30

35

40

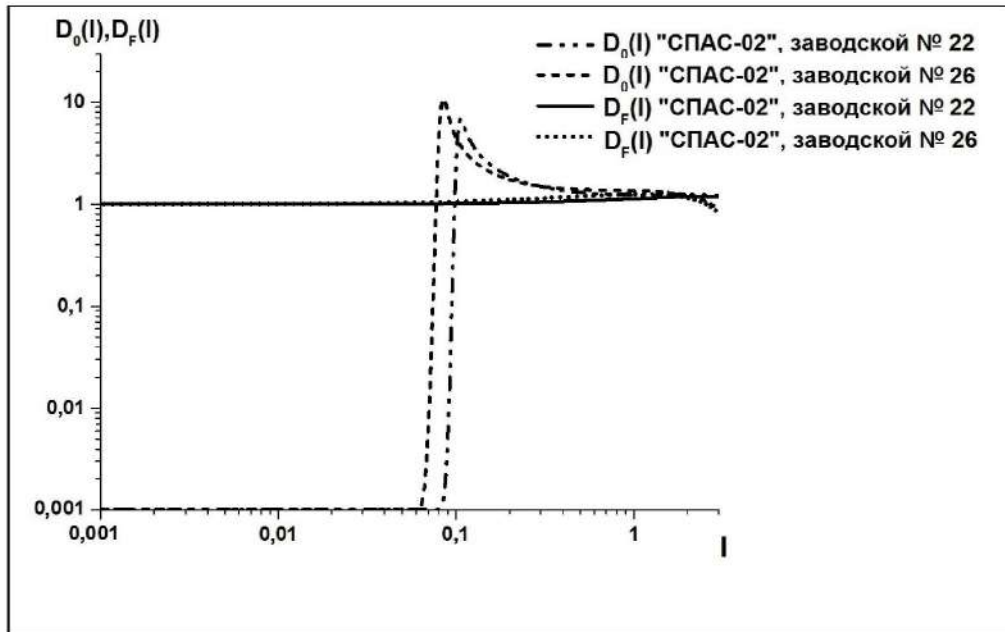
45

1

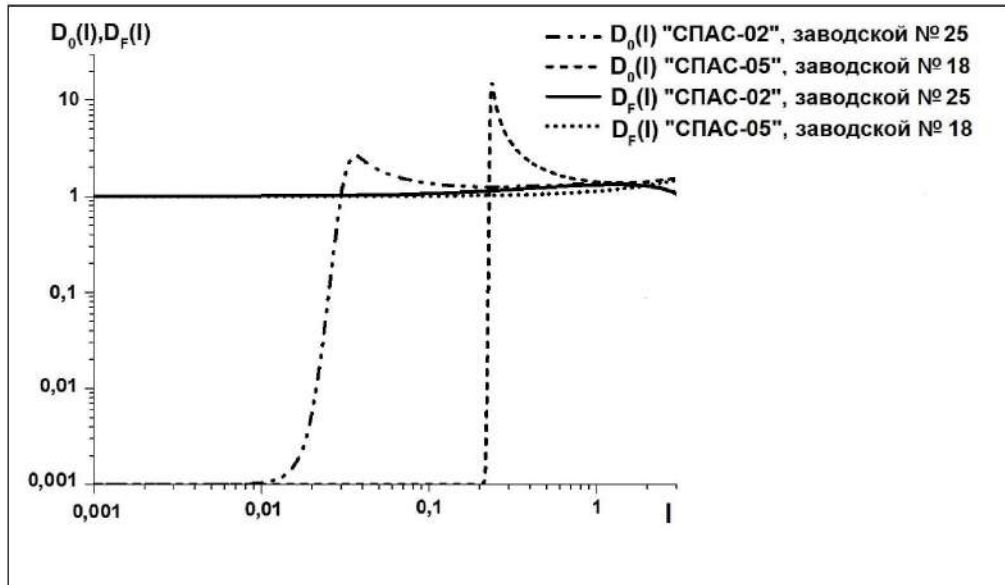


Фиг. 1

2



Фиг. 2



Фиг. 3