

# Automatická emisní spektrometrie

Vítězslav Otruba

# Základní typy spektrometrů

- ▶ Mobilní spektrometry
  - přenosné nebo převozné s jedním polychromátorem a nastavené na max. dvě báze, příp. s multikanálovým detektorem univerzální (programové vybavení!)
  - určeny pro kontroly záměny materiálů, sběrné suroviny, sklady...
- ▶ Stolní jiskrové spektrometry
  - Kompaktní provedení především pro provozní laboratoře
  - Vyšší přesnost než u mobilních spektrometrů
  - Řádově nižší cena oproti kvantomerům
  - Minimální provozní náklady na materiál i servis
- ▶ Laboratorní spektrometry (kvantometry)
  - stacionární přístroje s vysokou variabilitou
  - RSD obvykle lepší než 1%
  - přesné analýzy při kontrole výroby
- ▶ Automatické spektrometrické stanice
  - plně robotizované
  - bez obsluhy od úpravy vzorku po odeslání dat
  - umístěny v kontejnerech přímo u vysokých či ocelářských pecí

# Budící zdroje

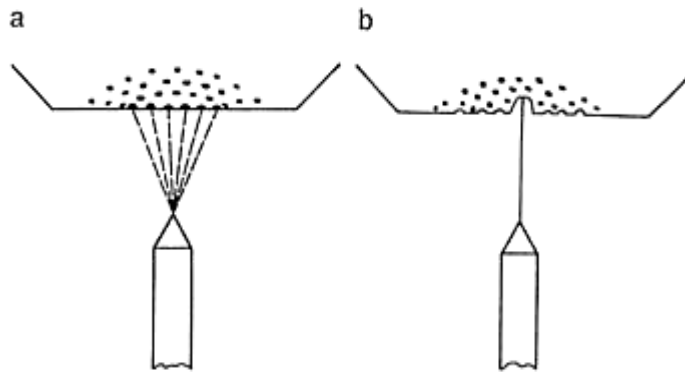
- ▶ Obloukový výboj (Arc Discharges – AD)
  - především u mobilních spektrometrů
  - intenzivní buzení a tím vyšší citlivost, ale menší přesnost
  - menší vliv struktury matrice než u jiných zdrojů
- ▶ Jiskrový výboj (Spark Discharges – SD)
  - nižší citlivost, nevhodný pro stopové obsahy
  - vyhovující přesnost (RSD pod 1%)
- ▶ Řízený oblouk (řazen mezi SD)
  - přesnost na úrovni jiskry, citlivost na úrovni oblouku
  - elektronické řízení
  - obvykle ochranná atmosféra argonu (použití VUV oblasti spektra, menší vlivy matrice)

# Budící proces

- ▶ Je ovlivňován: vzdáleností elektrod, nastavením elektrických veličin obvodu (R, L, C), frekvencí opakování u SD.
- ▶ Fáze procesu buzení (tzv. „jiskření“):
  - Předjiskření – slouží k homogenizaci povrchu vzorku.
  - Analytické jiskření – záznam intenzit emisního záření, obvykle se provádí asi 1000 výbojů.
- ▶ Celá analýza se skládá z:
  - Odběru vzorku
  - Úpravy vzorku – broušení povrchu
  - Vlastní analýza = jiskření

# Budící proces

- ▶ Používá se řízený oblouk, AD, SD.
- ▶ Různá atmosféra: vzduch, Ar, vakuum:
  - ADA – arc discharge on air
  - SDAR – spark discharge on Ar
  - SAFT (Spark Analysis For Traces) – *buzení slabým obloukem, kde se významně snižuje pozadí signálu iontových čar a zlepšuje se LOD (o 1 až 2 řády).*

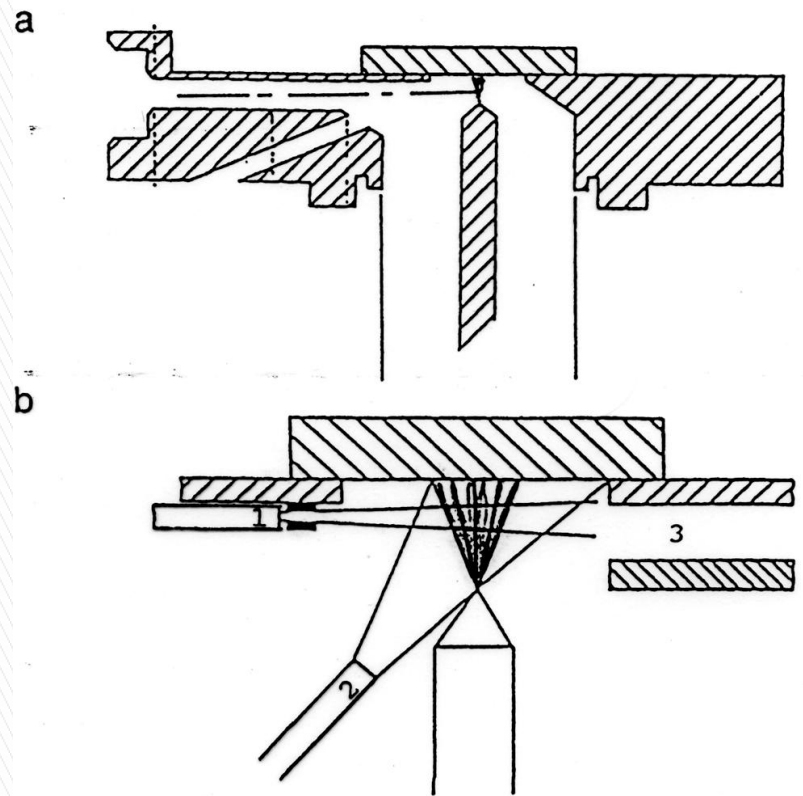


## SDAR

- (a) Difuzní výboj, malá citlivost
- (b) Koncentrovaný výboj, krátery s hloubkou 10 – 20  $\mu\text{m}$ , lepší citlivost

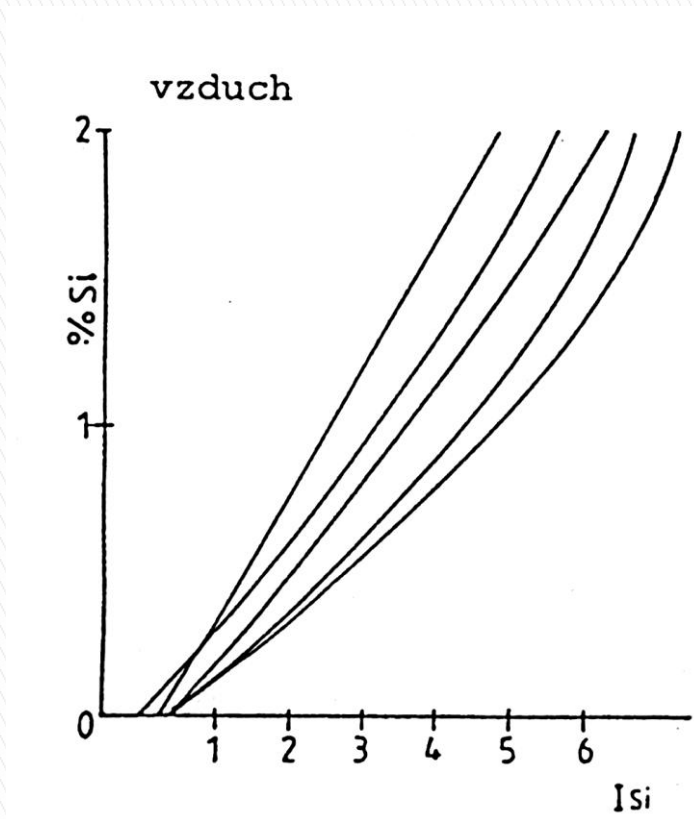
# Jiskřiště

- ▶ Vlastní výboj probíhá v **jiskřišti**, které je umístěno ve **stativu** (kvantometry) nebo **hlavici** u mobilních přístrojů. Vzorek je jednou z elektrod (analyzují se vodivé materiály).
- ▶ Stativ určuje správnou polohu vzorku vzhledem k elektrodě a udržuje ochrannou atmosféru.
- ▶ Hlavice pracují se vzduchovou i argonovou atmosférou. Záření do spektrometru je vedeno optickým kabelem nebo je přímo spojena se spektrometrem (VUV spektrum).

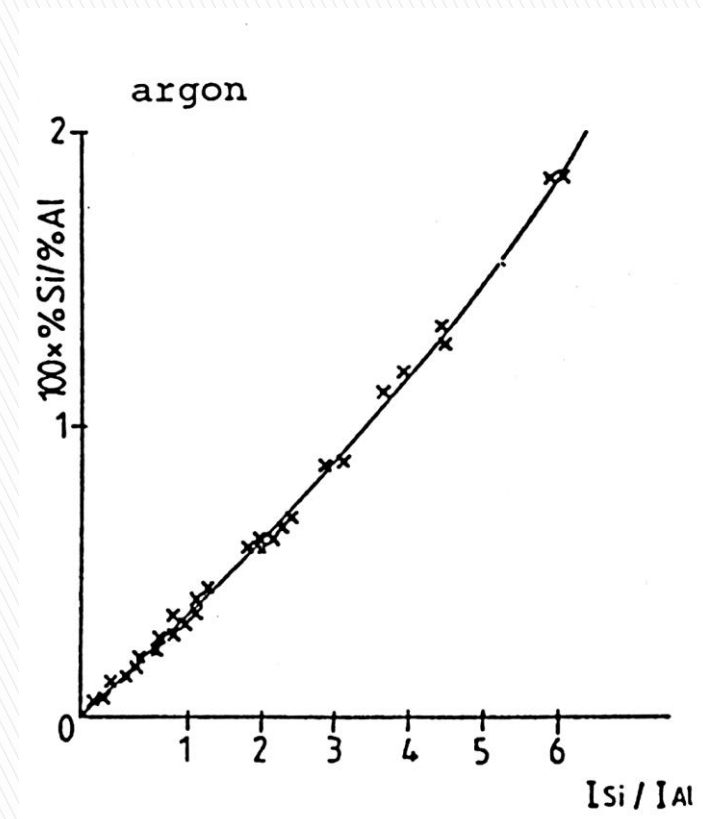


Stativ (Petreyho stůl): a - klasické uspořádání; b – s optovodiči (1,2 do vzduchové optiky, 3 – do VUV optiky)

# Vliv složení atmosféry u jiskry



Kalibrační závislosti pro stanovení křemíku na vzduchu (SD)



Kalibrační závislost pro stanovení křemíku v argonu (SDAR)



# Mobilní spektrometry

- ▶ Slouží pro mobilní chemické analýzy nebo rychlá a spolehlivá třídění kovových materiálů přímo v provozních podmínkách. Jedná se zejména o renomované podniky požadující trvalou přesnost a stabilitu měření v kombinaci se spolehlivým a kvalitním provedením přístroje.



Jiskrový mobilní spektrometr

Belect Compact Port



# Spektrometr Belec Compact Port

- ▶ Precizní optický systém zaručuje spektrometru vynikající analytické výsledky srovnatelné s laboratorními spektrometry. Ve spektrometru může být osazeno až 36 analytických kanálů (měřených prvků) a může být nakonfigurován současně pro více bází/matric jako jsou například Fe, Ni, Al, Cu, Ti a Co. Dodává se vždy plně nakalibrovaný dle konkrétní specifikace každého zákazníka.
- ▶ Spektrometr může být vybaven argonovou odjiskřovací pistolí pro přesné chemické analýzy běžných prvků **včetně uhlíku**, nebo speciální argonovou pistolí umožňující navíc i **analýzu P a S**



Spektrometr svou nízkou váhou - 17kg a malými rozměry se tento výkonný a přesný spektrometr řadí mezi nejmenší, ale nejpresnější spektrometry

# Provozní spektrometr Q6 Columbus

- ▶ **Montáž: Paschen Runge** s efektivní ohniskovou vzdáleností **400 mm**
- ▶ **Rozsah vlnových délek: 133 nm - 615 nm.** Tento rozsah měřených vlnových délek je dostatečný pro všechny běžné aplikace
- ▶ **Disperze:**
  1. řád 0.95 nm/mm
  2. řád 0.47 nm/mm
- ▶ **Detekce:**
- ▶ Každý jednotlivý měřený prvek má osazen svůj individuální kanálový fotonásobič CPM a pro něj optimalizovanou výstupní štěrbinu.



# Provozní spektrometr Foundry 20 GNR (Itálie)

## ▶ Optický systém

- Montáž Paschen Runge s ohniskovou vzdáleností 500 mm
- Vysoce kvalitní holografická mřížka s 2400 vrypy/mm
- Spektrální rozsah 165 – 600 nm
- Možnost instalace až 20 analytických kanálů - fotonásobičů
- Možnost instalace přídatné optiky s CCD detektory
- Masky výstupních štěrbin pro 240 spektrálních čar

## ▶ Budící zdroj

Parametry zdroje jsou řízeny heslem. Zdroj disponuje vysokou energií předjiskření – HEPS (High Energy Pre Spark) s frekvencí do 600Hz.

L: 30 – 120  $\mu\text{H}$ ; R: 1 – 15  $\Omega$ ;

C: 2 – 17  $\mu\text{F}$



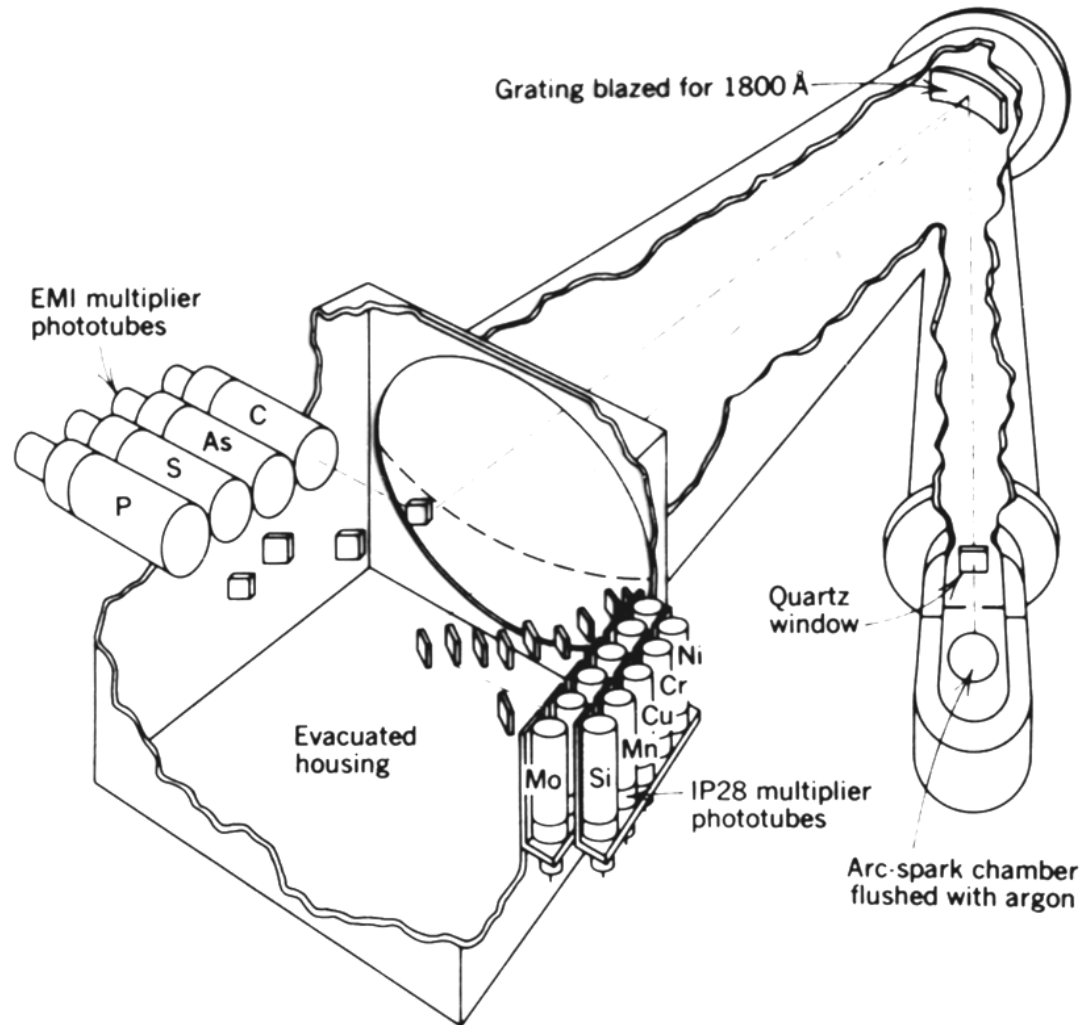
**Analytický stativ** umožňuje analýzu vzorků až do váhy 25 kg. Stativ je konstruován pro jednoduché čištění a údržbu s W elektrodou s dlouhou životností.

# Laboratorní spektrometry (kvantometry)

- ▶ **Simultánní**, až 128 spektr. čar, uspořádání Paschen-Runge na rowlandovské kružnici (0,5 – 1,5 m), vakuum nutné pro P, S, B, As, C, Se, Sn.
- ▶ **Sekvenční** – nízká cena (pod 50% simultánních), vzduchové nebo proplach Ar, N<sub>2</sub>, postupné měření, korekce pozadí – lepší MD, operativní – výběr spektrálních čar, malá produktivita
- ▶ **Kombinované** – nejméně 1 simultánní + 1 sekvenční. Maximální komerční: 1x simultánní vakuový + 3x simultánní vzduchový + 1x sekvenční proplach Ar



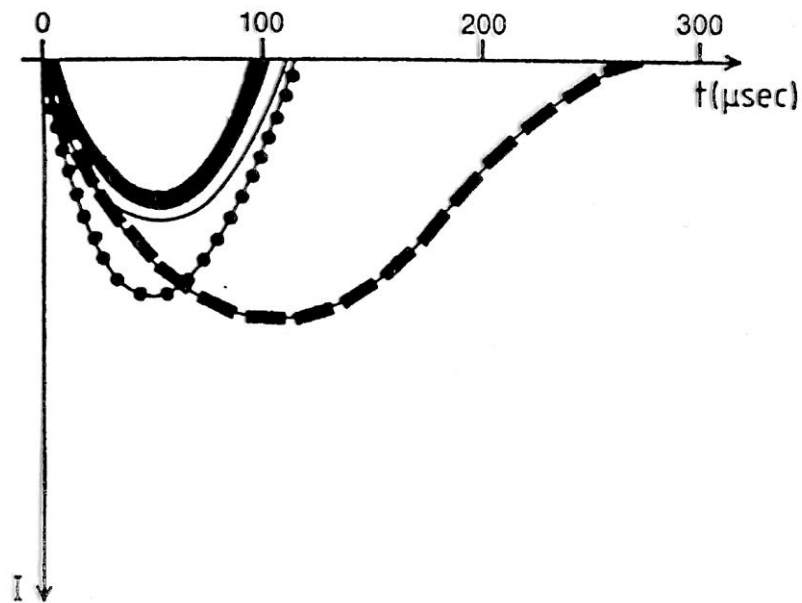
# Klasický „kvantometr“ (ARL)



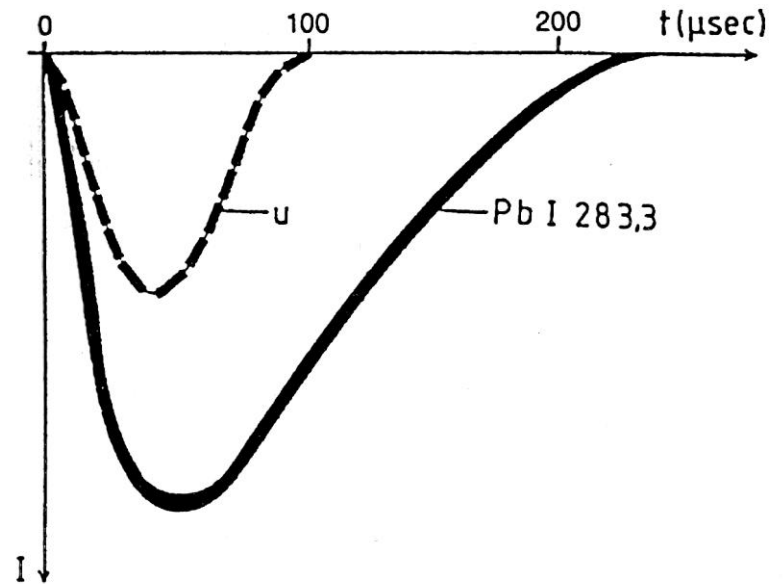
# Moderní metody sledování signálu

- ▶ Všechny moderní metody měří intenzitu emise každého jednotlivého výboje
- ▶ vysoké požadavky na výpočetní techniku – při frekvenci 1000 Hz a 128 kanálech se jedná o 128 000 měření/s
- ▶ polovodičové plošné a řadové detektory CCD a MOS nedovolují měřit časové průběhy emise v době trvání jiskry (dlouhá doba čtení), pouze integrální intenzitu ve zvoleném časovém okně
- ▶ naopak fotonásobičové detektory umožňují i měření časového průběhu intenzity emise v intervalech i pod 1  $\mu$ s (až 10 ns), výsledky se počítají až ze 100 milionů měření/vzorek.

# Spark Analysis For Traces (SAFT)



časový průběh pozadí (\_\_\_) iontových čar (...) proudu (\_\_\_\_) a atomárních čar (-----)

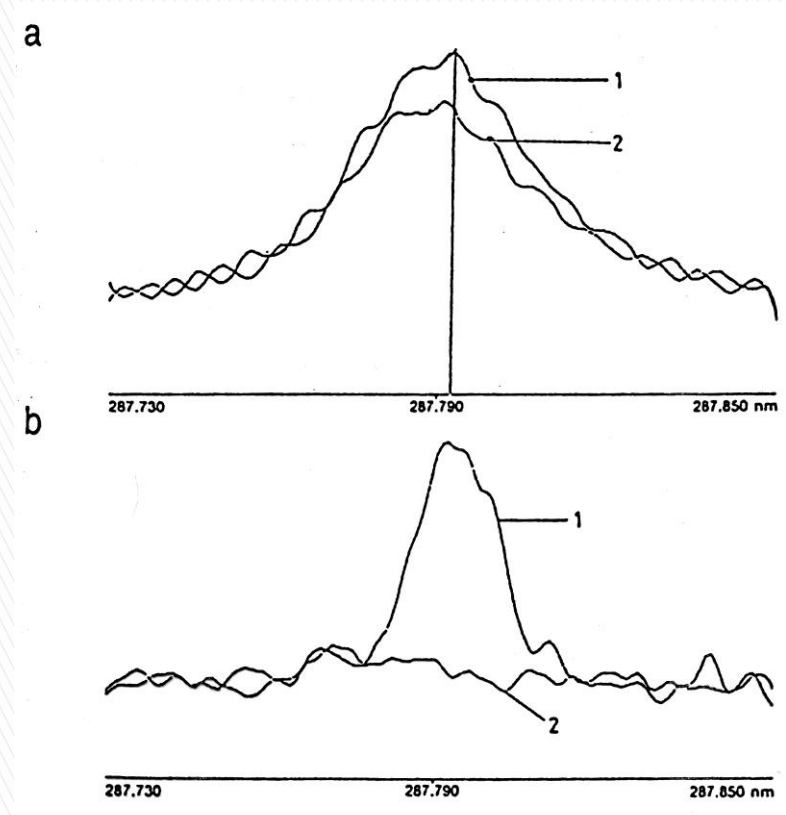


časový průběh pozadí (u) a atomů olova v Al-slitině. Při integraci emise olova až od 0,1 ms dosáhneme lepší poměr čára Pb/pozadí (MD 100x lepší)



# SAFT a potlačení spektrální interference

- ▶ Příkladem je využití kratší doby emise iontových čar proti čarám atomovým.
- ▶ Měření klasické SDAR (obr.a): Čára CuI má stejnou vlnovou délku jako SbI, spektrální interference.
- ▶ Měření se SAFT (obr.b): Měření emise SbI až po vyhasnutí emise CuI, cca 0,1 ms po začátku výboje. Interference je odstraněna.



1 - vzorek Cu s 1 mg/g Sb; 2 – vzorek čistá měď  
a - bez SAFT; b – s použitím SAFT

# Bruker-Quantron Magellan - optika

- ▶ Montáž **Paschen Runge** s efektivní ohniskovou vzdáleností **750 mm**
- ▶ **Rozsah vlnových délek: 110 nm - 800 nm.** Tento rozsah měřených vlnových délek umožňuje mimo jiné přesné **analýzy dusíku a kyslíku** simultánně s ostatními běžně měřenými prvky.
- ▶ **Disperze:** 1. řád 0.52 nm/mm  
2. řád 0.26 nm/mm  
3. řád 0.13 nm/mm
- ▶ **Detektory:** Kanálové fotonásobiče CPM. Možnost osazení až 128 kanály.
- ▶ **Vakuový systém:** vakuový systém bez zpětné difúze olejových par.
- ▶ **Měřicí kanál:** Každý jednotlivý měřený prvek má osazen svůj fotonásobič a pro něj optimalizovanou výstupní štěrbinu.

# Bruker-Quantron Magellan - jiskřiště

- ▶ **Analytický stativ:** Snadno odnímatelný stativ s automatickým centrováním. Stativ byl navržen metodou konečných prvků (FEM) pro optimalizaci průtoku argonu a minimalizaci zanášení stativu.
- ▶ **Proplach argonem:** Funkce **Argon Auto Stop (AAS)** zajišťuje nulovou spotřebu argonu mimo dobu aktivního měření se spektrometrem.
- ▶ **Světelná cesta:** Přímá světelná cesta s pouze jedním vstupním oknem oddělujícím argonovou atmosféru od vakua. Okno je uživatelsky velmi snadno a rychle čistitelné.
- ▶ **Držák na vzorky:** Pneumatický, optimalizovaný pro analýzu různých typů vzorků. Na spektrometrech Q8 Magellan je zcela běžně prováděno měření více než 180 vzorků / den.
- ▶ **Počítačem řízená clonka:** Softwarem řízená clonka ve stativu zajišťuje, že každý jednotlivý prvek je opticky měřen v ideální části plazmového výboje jiskry. Je tak zajištěna výjimečná trvalá správnost měření i u náročných aplikací jako jsou uhlík v litinách, fosfor v hlinících nebo dusík v ocelích.

# Bruker-Quantron Magellan - elektronika

- ▶ **SSD: Single Spark Detection** - vyhodnocování každé jednotlivé jiskry individuálně.
- ▶ **TRS: Time Resolved Spectrometry** - časově rozlišitelná spektrometrie pro každou individuálně vyhodnocovanou jiskru. V praxi vede použití technologie TRS k dalšímu snížení detekčních limitů, eliminaci interferencí a linearizaci kalibračních křivek. Časová okna integrace signálu měřeného prvku v rámci času trvání jedné jiskry jsou individuálně nastavitelná s rozlišením 1  $\mu\text{s}$  pro každý jednotlivý prvek samostatně

# Bruker-Quantron Magellan – generátor

- ▶ **Řízení:** Plně digitální zdroj s programovatelnými logickými moduly umožňující nastavení jakéhokoliv tvaru proudové křivky s **časovým rozlišením lepším než  $1\mu\text{s}$**
- ▶ **Buzení:** Buzení s indukčním zážehem – bezúdržbové
- ▶ **Doba trvání jiskry:**  $10\mu\text{s}$  až  $2\text{ms}$
- ▶ **Proud jiskry:** max.  $200\text{A}$
- ▶ **Frekvence jiskření:** Plně softwarově říditelná. Maximální frekvence jiskření je  $1000\text{ Hz}$

# Analytický proces

- ▶ Odběr vzorku
  - odebraný vzorek musí být homogenní a reprezentativní
  - odběr vysokoteplotních vzorků vyžaduje přesné dodržování postupů vzorkování
- ▶ Úprava vzorku
  - mobilní spektrometry – vzorek se většinou zvlášť neupravuje
  - kvantometry vyžadují pečlivou úpravu tak, aby analyzovaná vrstva vzorku byla reprezentativní
  - při úpravě vzorku nesmí dojít ke změně složení (kontaminace)
  - pro železné báze se používá broušení (obvykle dvoustupňové brusnými papíry)
  - pro hliníkové a měděné báze speciální frézky
- ▶ Vlastní analýza
  - liší se podle typu přístroje a analyzovaného vzorku, obvyklý postup je:
  - první jiskření s nižší energií pro stanovení těkavých kovů (Cd, Pb...)
  - vysokoenergetické předjiskření pro homogenizaci povrchu
  - analytické jiskření

# Odběr vzorků

## ▶ Problémy:

- struktura vzorku závisí na teplotě taveniny (ocel ~1600°C, surové železo ~ 1450°C) a rychlosti chlazení
- homogenita vzorku – separace příměsí a plynů v průběhu chlazení
- tvorba různých sloučenin při tuhnutí – různé excitační potenciály
- rozdílné struktury při krystalizaci – ovlivnění tepelné a elektrické vodivosti
- vliv mechanického zpracování vzorku a opracování povrchu

## ▶ Odběry:

- odlití tekutého kovu do měděné nebo litinové kokily
- odběr ponornou kokilou
- nasátí kovu vakuovým zařízením
- nasátí kovu do křemenných evakuovaných pipet

## ▶ Zpracování vzorku

- broušení – odstranění vrstvy cca 0,5 mm + korundový papír č. 45
- slisovaný prach vzorku (<70μm) s Cu, grafitem, Fe red. vodíkem
- přetavení s přísadkou železa v argonu, dále broušení...



# Kalibrace

- ▶ Při spektrální analýze kovů (hutní analytice) jsou z ekonomických důvodů (vysoké objemy výroby, vysoké ceny legur, přísné požadavky na dodržování zadaného složení produktů) vyžadovány výsledky s vysokou přesností a správností.
- ▶ Pro vyhodnocování intenzit se používá zásadně poměrových intenzit vztažených obvykle k hlavnímu matričnímu prvku.
- ▶ Pro jednotlivé skupiny materiálů jsou konstruovány samostatné analytické křivky. Používá se víceproměnné regrese, mívají tvar polynomů až 3. řádu, polygonů či spline. Základní analytické křivky jsou obvykle součástí dodávky přístroje.

# Kalibrační standardy

- ▶ Pro zhotovení analytických křivek se používají sady 4-8 **kalibračních standardů** s matricí odpovídající analyzovanému materiálu. Např. pro železné báze:
  - bílá litina (90 – 100% Fe)
  - nízkolegované oceli pro nízké obsahy C, Si, P, S, Se, As, N...
  - chromová ocel
  - manganová ocel
  - wolframová ocel (méně než 3% Cr, Co, Mo)
  - chromniklová ocel I (<25% Cr, <10% Ni)
  - chromniklová ocel II (20-25% Cr, 15-25% Ni)
  - pro matriční prvky binární slitiny (Fe-Cr, Fe-Ni...)
- ▶ **rekalibrační standardy** – každý stanovovaný prvek v koncentraci nad a pod stanovovaným rozsahem

# Meziprvkové ovlivnění

- ▶ Projeví se změnou intenzity analyzovaného prvku v přítomnosti interferujícího prvku nebo matrice. Míra a způsob vzájemného ovlivňování se liší u jednotlivých prvků, různých spektrálních čar a různých typů přístrojů liší. Odstraňují se matematickou korekcí.
- ▶ Přímé ovlivnění spektrální čáry je způsobeno spektrální interferencí. Dochází k **posuvu** kalibrace v kladném směru a korekční faktory mají zápornou hodnotu.

$$c_{kor} = c_{mer} + K_c \cdot c_{ovl} \quad \text{korekce koncentrací}$$

$$c_{kor} = c_{mer} + K_I \cdot I_{ovl} \quad \text{korekce intenzitou, K - korekční faktor}$$

- ▶ Ovlivnění buzení zahrnuje vlivy na přechod prvku do plazmatu, ovlivnění disociačních, excitačních a ionizačních rovnováh, teploty plazmatu atd. Dochází ke kladné či záporné změně směrnice kalibrační závislosti. Korekce se pak nazývá **rotační** či **multiplikativní**:

$$c_{kor} = c_{mer} \cdot (1 + K_{tl} \cdot c_{ovl}) \quad \text{Traile-Lachance, korekce koncentrací}$$

$$c_{kor} = c_{mer} \cdot (1 + K_{lt} \cdot I_{ovl}) \quad \text{Lucas-Tooth, korekce intenzitou}$$

# Příklady ovlivnění

prvek	čára, nm	posuvné	rotační
C	193,093	Al, Co, Mo	Mn, Si, Cu, Ni, S
Mn	192,125	-	C, S, Si, Mo, V
Mn	263,817	Si, Al	Cr, Ni
Mn	293,306	V, Mo	Cr, Si, S, Co, C, Ni
P	178,287	Mn, Ni, Co	Cu, Si, Cr, Ti
S	180,731	Ni, Al, Mo	Mn, C, Si, W
Cr	211,753	Cu	C, Mn, Si, P, V, Nb
Cr	267,716	W, Mo, Fe	Mn, Si, Co
Cr	286,257	-	Mn, Ni, Mo, W, V, Ti
Al	186,278	Mo, Co	C, Ni
Al	394,401	Ni	-
Al	396,152	Mo	-

# Typické spektrum stanovovaných prvků

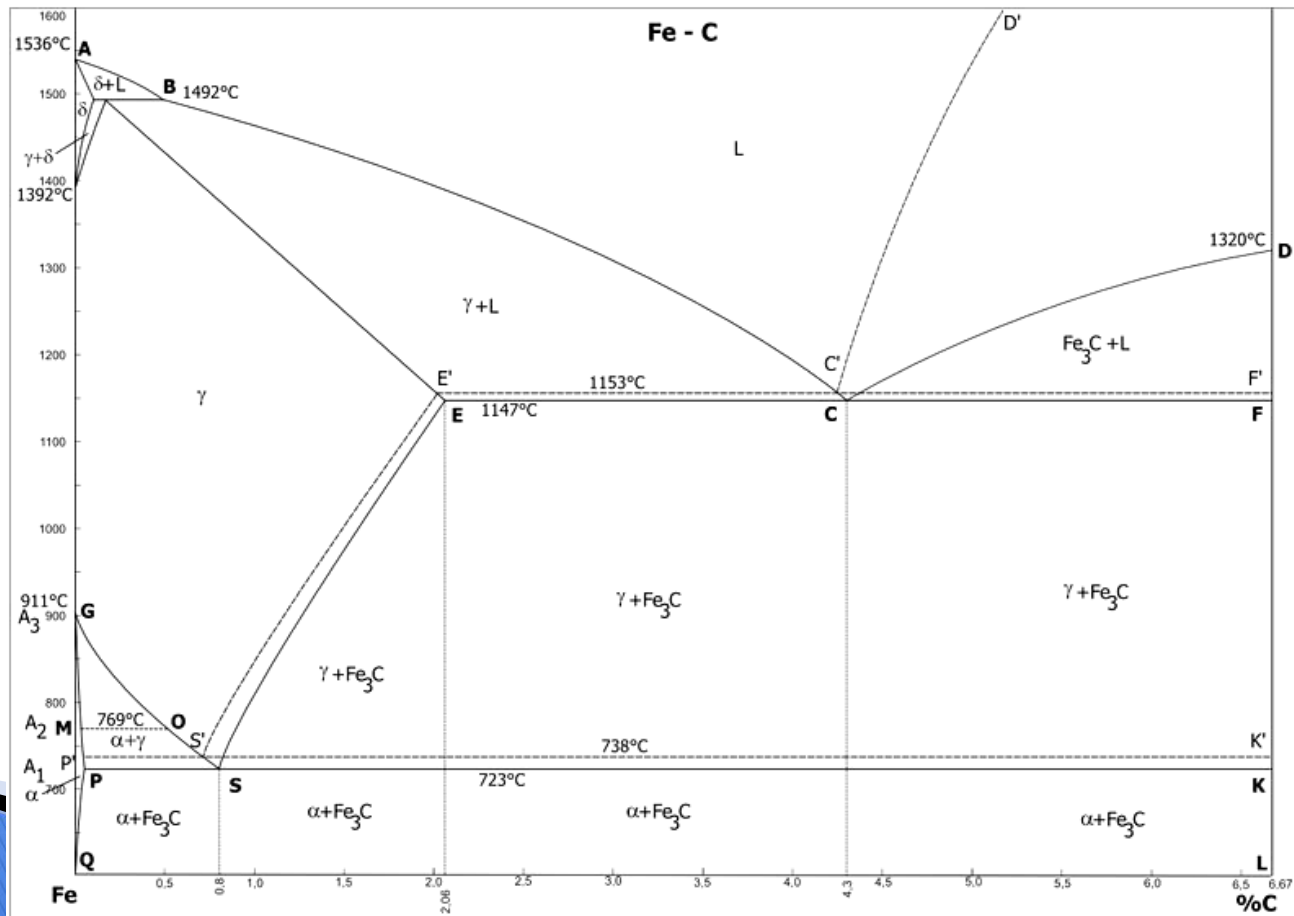
- ▶ Nízkolegované oceli
  - obsah Mn <2%, Ni<5%, Cr<3%, Cu<1,5%, Mo<1,5%, V<1%, stanovuje se: C, Mn, Si, P, S, Cu, Cr, Ni, Al, Mo, W, V, Ti, Co, As, Sn, B, Nb, Pb, Zr
- ▶ Vysokolegované oceli (nerez, nástrojové, rychlořezné, vysokomanganové):
  - standardně se stanovují: C, Mn, Si, P, Cu, Cr, Ni, Al, Mo, W, V, Ti, Co, As, Sn, B, Nb, Pb
- ▶ Al-slitiny
  - legury: Si, Cu, Mg, Zn, Ni, B, Pb, Bi, Cd, Fe, Mn, Ti, Zr
  - stopy: Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Zn, Ti, Cr, Ni, B, Be, Sn, Sr, Pb, V, Zr, Bi, Cd, Sb, Ca, Na, Li, K, Co, Ag, P, As, Ba

# Uhlík ve slitinách železa

- ▶ Atomy uhlíku jsou dostatečně malé (0,077nm), proto tvoří uhlík intersticiální tuhé roztoky (atom uhlíku leží v prázdném prostoru mezi atomy základní mřížky).
- ▶ Roztok uhlíku v alfa železe - **ferit**; a roztok uhlíku v gama železe - **austenit**. Největší rozpustnost uhlíku v alfa železe (ferit) je 0,018% při teplotě 723°C. Austenit rozpouští nejvýše 2,14%C při teplotě 1147°C. Rozdíl v rozpustnosti je dán různým krystalickým uspořádáním - v austenitu vznikají větší mezery mezi atomy,.
- ▶ Uhlík v železe v množství větším, než činí jeho rozpustnost v přítomném roztoku tvoří karbid  $Fe_3C$ , případně grafit. Karbid železa se nazývá **cementit**.
- ▶ **Perlit** vzniká krystalizací austenitu, který rozpouští větší množství uhlíku než ferit. Střídavě se vedle sebe vylučují fáze ferit a cementit. Perlit má nejčastěji lamelární (páskovaný charakter). Krystalizace perlitu z austenitu předpokládá relativně dlouhý čas, při kterém dochází k difúznímu přesunu jednotlivých atomů.
- ▶ Při značném přechlazení austenitu, kdy je jakákoliv difúze obtížná, dochází k bezdifúzní přeměně na **martenzit**. Výsledkem je nerovnovážný přesycený tuhý roztok uhlíku v alfa železe.
- ▶ **Ledeburit**- sestává z 51,4 % austenitu/feritu a 48,6 % cementitu

# Binární diagram železo-uhlík

- ▶ Slitiny s obsahem uhlíku do 2,14% jsou nazývány oceli. Eutektoidní koncentrace (v diagramu bod S) 0,765% rozděluje oceli na podeutektoidní, eutektoidní a nadeutektoidní. Slitiny bohatší uhlíkem jsou litiny, které se dále dělí podle formy, ve které se v nich vyskytuje uhlík.





# Typy technického železa 1

- ▶ Základní vliv – obsah uhlíku
  - Pod- (<0,8%C) a eutektoidní oceli (0,8%C):  
austenit → (723°C) ferit( $\gamma$ -Fe) + Fe<sub>3</sub>C jemná struktura, vhodná pro analýzu
  - nadeutektoidní oceli (C>1,8%): austenit → martenzit (pnutí, praskání)
  - podeutektoidní litiny (2 – 4,3%C):
    - bílý lom – rychlé ochlazení: cementito-perlitická struktura, vhodná pro analýzu
    - šedý lom – vyloučený grafit
      - lamelární grafit – analýza možná
      - hnízdový grafit – analýza nevhodná

# Typy technického železa 2

## ▶ Nadeutektické železo

- soustava grafiticko-karbidová (vhodná)
- soustava grafitová (nevhodná)

## ▶ Kriterium:

$c_{ekv} \geq 4,5\%$  grafitová

$$c_{ekv} = \%C + 0,3(\%Si + \%P)$$

- podporují grafitizaci: Si, P, Mg, Al, Ti, Ni, Cu
- podporují karbidizaci: Cr, V, Mn, Mo, B, O, S, Se, Te, Ce