

Спектрометры тлеющего разряда – новое перспективное направление . **К.В. Григорович, Е.В. Яйцева**

Институт Metallургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

grigorov@ultra.imet.ac.ru

Рассмотрены принципы, методология, особенности и аппаратное оформление метода оптической эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом (GD-OES). Продемонстрированы аналитические и метрологические возможности метода. Проведена оценка точностных характеристик спектрометра тлеющего разряда SA-2000, фирмы LECO.

К.В. Григорович - докт. техн. наук, заведующий лабораторией диагностики материалов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, руководитель Центра исследований материалов ИМЕТ-ЛЕКО, автор 60 печатных работ, специалист в области газового анализа и физико-химических исследований металлических расплавов.

Е.В. Яйцева - инженер лаборатории диагностики материалов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, специалист в области аналитического применения спектрометрии тлеющего разряда.

В конце 60-х годов для возбуждения эмиссионных спектров компактных металлических образцов был впервые применен новый источник тлеющего разряда с плоским катодом, что привело к возникновению метода, известного как оптическая спектрометрия с тлеющим разрядом GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) [1]. Атомизация пробы в источнике, названном в честь ее изобретателя лампой Гримма, происходит в результате возникновения тлеющего разряда в полости анода газоразрядной лампы. Катодом в лампе является анализируемый образец. Ионы рабочего газа из плазмы тлеющего разряда, ускоряясь электрическим полем, падают с большой энергией на поверхность образца и выбивают из нее атомы. Катодное распыление как способ атомизации пробы обладает рядом особенностей, что делает применение метода весьма перспективным в ряде областей науки и техники для анализа различных покрытий и материалов высоких технологий. Выпуск коммерческих спектрометров OES был начат вначале 80-х годов в Германии (фирма RSV,) а затем во Франции. В настоящее время атомно-эмиссионные спектрометры, использующие в качестве источников возбуждения спектров тлеющий разряд в виде лампы Гримма, производят несколько фирм. Фирма LECO Corporation специализируется на производстве OES спектрометров для анализа материалов высоких технологий использующих в качестве источника возбуждения спектра только тлеющий разряд. Спектрометры, производства LECO Corporation, имеют внешний персональный компьютер, который позволяет достичь

максимальной простоты и удобства работы для оператора. Программное обеспечение написано для среды Windows, что позволяет широко использовать различные программы для обработки и оформления данных. Само по себе программное обеспечение имеет большие возможности для метрологической обработки и наглядного представления полученных результатов. При проведении количественного химического анализа: результаты выводятся на экран компьютера в форме таблиц результатов (единицы измерения по выбору), статистики и спектрального графика. При послойном анализе - в форме результирующего графика зависимости интенсивности или концентрации (единицы измерения по выбору оператора) от глубины, или от времени. Кроме того, имеется доступ с внешнего персонального компьютера ко всем параметрам спектрометра, в том числе и диагностика состояния прибора. Все это выгодно отличает приборы производства LECO Corporation от приборов других производителей.

Для возбуждения спектра в спектрометрах тлеющего разряда используется плазма отрицательного тлеющего свечения. Почти все падение напряженности электрического поля происходит в темном прикатодном пространстве, расположенном между плазмой и внутренней поверхностью катода. Электроны, эмитируемые катодом, приобретают в этом пространстве энергию вплоть до 100 эВ. Попадая в плазму разряда электроны, в результате многократных соударений, производят эффективное возбуждение и ионизацию атомов. Условием возникновения разряда у плоской поверхности является весьма малое расстояние между краем цилиндрического анода и поверхностью образца - катода порядка 0,1—0,5 мм. Это условие предъявляет определенные требования к чистоте обработки поверхности. Для анализа требуется образец материала с ровной поверхностью, линейный размер которой определяется внутренним диаметром анода лампы. Нормальные условия возникновения тлеющего разряда для лампы Гримма определяются давлением инертного газа 1-5Торр, разрядным током 25-100мА и напряжением 600-1000В.

Основным преимуществом тлеющего разряда перед другими источниками возбуждения спектров являются узкие спектральные линии, уменьшающие взаимовлияние и повышающие разрешающую способность спектрометров [2]. Вследствие низкой температуры плазмы отсутствует реабсорбция спектральных линий, наблюдается стабильность излучения. Это позволяет использовать для построения калибровки во всем диапазоне концентраций одну спектральную линию. Следствием особенностей тлеющего разряда является стабильность и линейность калибровочных характеристик по сравнению с характеристиками, получаемыми традиционными методами возбуждения спектров - дугой и искрой.

Преимуществом тлеющего разряда является возможность измерения как низких, так и высоких концентраций элементов (10^{-4} - 100 %) при использовании одной калибровки (рис.1). На рисунке представлен график зависимости интенсивности спектральных линий от концентрации олова (метод определения химического состава оловянно-свинцовых сплавов), в диапазоне концентраций от 0,005% масс до 98,9% масс, с учетом фактора распыления. При этом тлеющий разряд позволяет получить результаты с требуемой точностью. На рис.2 и в табл.1 приведен пример линейности и точности калибровочных графиков в широком диапазоне концентраций. Калибровочный график зависимости интенсивности спектральных линий от концентрации марганца метода определения химического состава марганцовистой стали построен в диапазоне концентраций от 0,022% масс до 16,28% масс. Калибровка метода проводилась по комплектам стандартных образцов состава сталей ГСО 4165-91П, 2489-91П – 2497-91П (комплект СО УГ0д - УГ9д), ОСО 113-97 (комплект УГ11в, УГ13в, УГ14в), NIST(США) серии 1700 (комплект NIST 1761-1767) и СОП 8376-89 – 8380-89 (комплект СОП 179-181, 195), ОАО «Уральского института металлов», г. Екатеринбург. Для первого и второго рисунков измерения проводились на атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда SA-2000 фирмы LECO. Хорошо контролируемые электрические параметры разряда (напряжение и ток) позволяют получать результаты анализа электропроводящих материалов с хорошими показателями сходимости, воспроизводимости и точности. Пример оценки показателей сходимости метода приведен в таблице 2. Приведены значения результатов определений некоторых элементов для стандартного образца производства NIST(США), серии 1700, индекс СО - NIST 1763. Измерения проводились на атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда SA-2000, метод определения химического состава низколегированных сталей. Калибровка метода проводилась по комплектам стандартных образцов сталей ГСО 4165-91П, 2489-91П – 2497-91П (комплект СО УГ0д - УГ9д) и низколегированных сталей NIST(США) серии 1700 (комплект NIST 1761-1767).

Как и другие спектрометрические методы, GD-OES - метод относительный. Для калибровки используются обычные стандартные образцы спектрального анализа.

Таблица 1

Интенсивность спектральных линий,
рассчитанные и аттестованные значения концентраций марганца в СО,
метода определения химического состава стали Гатфильда

Индекс СО	Интенсивность, В	Рассчитанное значение концентрации, % масс	Аттестованное значение концентрации, % масс
СОП 179	2.721	13.65	13.62
СОП 180	3.282	16.47	16.28
СОП 181	2.527	12.68	12.62
СОП 195	2.816	14.13	14.28
NIST\1761	0.1433	0.7076	0.678
NIST\1765	0.03262	0.1519	0.144
NIST\1766	0.01596	0.06819	0.067
NIST\1767	0.006309	0.01973	0.022
СОП 1429	2.483	12.46	12.5
СОП 1460	1.86	9.327	9.65
СОП 191	2.11	10.59	10.5
UG0D	0.05471	0.2628	0.2
UG3D	0.2071	1.028	0.98
UG4D	0.2482	1.235	1.26
UG5D	0.1168	0.5747	0.52
UG6D	0.0835	0.4074	0.39
UG9D	0.05552	0.2669	0.25

Таблица 2

Показатели сходимости метода
(приведены значения содержание некоторых элементов, %, масс. для стандартного образца NIST1763.)

Определя- емый элемент	Fe	C	Si	Mn	Ni	P	S	Cu	Al	Cr	Nb	V	B
Содержа- ние, % _{масс}	94.90	0.203	0.619	1.61	0.523	0.0124	0.0225	0.0438	0.0428	0.503	0.104	0.301	0.00565
	94.90	0.203	0.617	1.59	0.522	0.0125	0.0241	0.0436	0.0430	0.504	0.104	0.299	0.00562
	94.90	0.202	0.617	1.60	0.521	0.0126	0.0231	0.0437	0.0436	0.503	0.104	0.300	0.00561
	94.90	0.201	0.616	1.59	0.523	0.0126	0.0229	0.0436	0.0428	0.502	0.102	0.299	0.00556
	94.90	0.202	0.618	1.60	0.523	0.0125	0.0221	0.0438	0.0429	0.503	0.102	0.300	0.00559
	94.90	0.200	0.620	1.59	0.519	0.0123	0.0224	0.0438	0.0431	0.506	0.102	0.299	0.00552
	94.90	0.202	0.620	1.60	0.521	0.0126	0.0220	0.044	0.0430	0.504	0.101	0.300	0.00556
	94.90	0.203	0.621	1.60	0.524	0.0127	0.0219	0.0442	0.0438	0.506	0.102	0.301	0.00565
	94.90	0.203	0.619	1.60	0.523	0.0128	0.0231	0.0439	0.0457	0.508	0.102	0.301	0.00564
	94.90	0.203	0.618	1.59	0.524	0.0126	0.0227	0.0438	0.0453	0.502	0.102	0.299	0.00556
Аттесто- ванное значение, % _{масс}	95.01	0.203	0.630	1.58	0.510	0.0120	0.0230	0.0430	0.0430	0.500	-	0.300	0.00540
Среднее значение, % _{масс}	94.90	0.202	0.619	1.60	0.522	0.0126	0.0227	0.0438	0.0436	0.504	0.103	0.300	0.00560
STD	0.01510	0.00109	0.00162	0.00673	0.00166	0.00014	0.00065	0.00018	0.00107	0.00199	0.00115	0.00076	0.00004
RSD	0.016	0.539	0.262	0.422	0.317	1.140	2.880	0.427	2.450	0.395	1.120	0.256	0.782

Абсолютный предел обнаружения (ПО) определяемого элемента является важным фактором, как для объемного анализа, так и для анализа покрытий. За предел обнаружения в аналитической спектроскопии обычно принимают значение минимальной концентрации, аналитический сигнал которой можно уверенно отличить от сигнала фона. Минимальные пределы обнаружения из твердых проб достигаются при определении примесей в чистых металлах. При анализе многокомпонентных сплавов пределы обнаружения возрастают на один - три порядка, главным образом, из-за наложений спектральных линий. Применение тлеющего разряда в качестве источника возбуждения спектров позволяет, в силу особенностей метода, значительно уменьшить влияние наложения спектральных линий, повышая чувствительность спектрометра. Конечно, метод GD-OES пока не может конкурировать с ICP-спектроскопией где ПО оцениваются на уровне 1 ppb, но этот метод имеет ряд других преимуществ для весьма точного и экспрессного анализа многокомпонентных сплавов.

Согласно критерию Кайзера и рекомендациям IUPAC предел обнаружения определяется как концентрация, для которой чистый аналитический сигнал в три раза превышает стандартное отклонения сигнала фона, т.е. $C_L = 3\sigma_{ф.отн}C_{ф.}$

Значение относительного стандартного отклонения (RSD) определяют при многократной регистрации фона холостой пробы, в которой отсутствует анализируемый элемент. Значение эквивалентной фону концентрации $C_{ф}$ (англ. **БЕС**) находят как свободный член уравнения зависимости суммарного аналитического сигнала $X_{c+ф}$ от концентрации, построенного по нескольким стандартным образцам вблизи предела обнаружения в линейных координатах $X_{c+ф} - C$. Часто значение эквивалентной фону концентрации применяется как самостоятельная характеристика прибора или методики.

Предел обнаружения может быть определен суммированием разницы между параллельными определениями концентрации интересующего нас элемента, например кальция в каждом из 5 стандартных образцов в некотором диапазоне концентраций, в нашем случае от 0,0011% масс до 0,0087% масс (Результаты определений содержания Ca, % масс в стандартных образцах приведены в табл. 3). Измерения проводились на атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда SA-2000, метод определения химического состава низколегированных сталей. Калибровка метода проводилась по комплектам стандартных образцов состава сталей ГСО 4165-91П, 2489-91П – 2497-91П (комплект СО УГ0д - УГ9д), NIST(США) серии 1700 (комплект NIST 1761-1767) и СОП 1154-82 – 1158-82 (комплект СОП 52, 54, 56, 57, 58), ОАО «Уральского института металлов», г. Екатеринбург.

Таблица 3

Результаты определений содержания Са, % масс. в стандартных образцах состава
(ОАО «Уральского института металлов», г. Екатеринбург)

	Индекс стандартного образца				
	52	54	56	57	58
Аттестованное значение, % _{масс}	0,00630	0,00240	0,00110	0,00310	0,00870
Измерение 1	0,00621	0,00250	0,00121	0,00323	0,00882
Измерение 2	0,00632	0,00248	0,00127	0,00327	0,00867
Сходимость результатов	0,00011	0,00002	0,00006	0,00004	0,00025

Средняя сходимость результатов параллельных определений составила 0,0001. Т.е. предел обнаружения приблизительно оценивается величиной 0,0001%. Точное значение предела обнаружения – S, рассчитывали по приведенной формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{2N}} = \sqrt{\frac{8,02 \cdot 10^{-8}}{10}} = 8,95 \cdot 10^{-5} \quad (1)$$

где d – сходимость результатов параллельных определений;

N – число проанализированных стандартных образцов.

Если предел обнаружения оценивать согласно критерию Кайзера [1] как $3\sigma_{ф.отн}C_{ф}$, то его величина для кальция в данном методе составит $8,69 \cdot 10^{-6}$.

Возможности метода тлеющего разряда для проведения количественного послойного анализа

Возрастание применения различных покрытий в промышленности и высоких технологиях стимулирует развитие методов контроля качества покрытий и выявления и идентификации дефектов.

Катодное распыление как способ атомизации пробы (spattering) обладает весьма важным свойством последовательного перехода поверхностных слоев вещества в плазму в очередности их расположения в образце. При этом, регистрируя сигнал на фотоумножителях, как временную функцию, мы получаем информацию о распределении элементов по толщине образца, иначе говоря, послойный профиль концентрации элементов, присутствующих в образце. Именно это свойство делает метод катодного распыления

идеальным для анализа различных покрытий в материалах высоких технологий, включая покрытия, листы, материалы после термохимической обработки. Применение тлеющего разряда позволяет проводить анализ покрытий от десятков нанометров до сотен микрометров вглубь образца. Катодное распыление под воздействием бомбардировки поверхности анализируемого образца положительными ионами рабочего газа (аргона) относится к классу поверхностных процессов, так как глубина выхода распыленных атомов для энергий ионов 100-300 эВ, характерных для полого катода, не превышает 1 нм. При анализе послойного распределения неосновных компонентов значение послойного разрешения обычно составляет около 0,1 мкм.[1].

Минимальная толщина анализируемого слоя зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются: абсолютный предел обнаружения определяемого элемента, качество поверхности анализируемого образца, геометрические характеристики анода и скорость заполнения объема лампы анализируемым элементом. Оптимизация этих параметров необходима для улучшения показателей точности данного метода анализа.

Процесс катодного распыления имеет ряд особенностей, которые могут вносить искажения в результаты анализа послойного распределения элементов. Одной из наиболее важных особенностей является избирательность распыления компонентов образца, связанная с различием их индивидуальных коэффициентов распыления. Явление избирательного ионного распыления многокомпонентных материалов может привести к образованию поверхностного слоя с измененным содержанием элементов, что, естественно, ставит вопрос о соответствии результатов послойного анализа исходному послойному распределению элементов в образце. В начале 90-х годов была разработана методика обработки данных, позволяющая выполнять количественный анализ проводящих покрытий на проводящей основе. Существует большое количество публикаций, описывающих базовые принципы метода GD-OES [2-9]. В современных приборах функция пересчета коэффициента распыления различных элементов, в зависимости от матрицы, автоматизирована и не вызывает особых затруднений. В ходе анализа покрытий идет распыление как минимум двух материалов с различными матрицами (покрытие и основа). Принципиальным условием для получения правильных результатов является выбор для всех измерений "одинаковых" условий возбуждения. Это означает, что необходимо поддерживать постоянство электрических параметров - напряжения и тока разряда, при изменении рабочего давления аргона в зависимости от анализируемой матрицы. Все современные коммерческие спектрометры GD-OES позволяют работать в таком режиме. Для проведения обработки получаемых результатов измерений используют модель аппроксимации

выхода по эмиссии, независимого от матрицы (matrix-independent emission yields)[2] разработанную для описания реакции спектрометра на изменение анализируемой матрицы.

Одно из наиболее массовых видов покрытий, широко применяющееся в различных отраслях промышленности- автомобиле и судостроении, приборостроении и т.д., является покрытие цинка и цинковых сплавов на сталях. Состав покрытий на основе сплавов цинка, как правило, отличается от состава литых цинковых сплавов и, требует разработки новых стандартных образцов для калибровки методов анализа покрытий. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН принимал участие в аттестации стандартных образцов для поддержки методов количественного спектрального анализа цинковых покрытий. В данном комплексе приведены также измеренные значения скорости распыления [15].

На рис.3 представлен пример анализа на спектрометре SA-2000 образца цинкового покрытия на стали, нанесенного методом горячего цинкования. Покрытие получено с помощью классической технологии горячего цинкования о чем свидетельствует содержание алюминия в цинковом покрытии порядка 0.3%. Концентрация марганца в материале основы составляет 0.31%, что характерно для данной марки стали. На поверхности цинкового покрытия обогащена свинцом и серой. Следует отметить также значительное обогащение промежуточного слоя свинцом. Данный анализ показал дефект технологии покрытия, поскольку практически отсутствует барьерный слой интерметаллида, препятствующего диффузии железа в материал покрытия и, соответственно повышено содержание железа в покрытии.

На рис.4 приведен пример применения того же прибора для анализа покрытия нитрида титана на нержавеющей стали нанесенного методом PDV в 1989г. После 10 лет выдержки покрытие содержит 38% титана и 62% азота. Размер диффузионной зоны титана при этом превышает 25 мкм. Содержание титана в диффузионной зоне составляет 2%, что значительно превышает содержание титана в матрице. Для сравнения приведен пример (рис.5) анализа образца покрытия нитрида титана на нержавеющей стали нанесенного в 1999г. Можно видеть, что содержание титана на глубине 6 мкм. не превышает 0.12% и диффузия титана из покрытия в матрицу незначительна.

На рис.6 приведен результат анализа многослойного покрытия нитрида титана на стали. Отчетливо виден, нанесенный специально, барьерный слой титана на поверхности нержавеющей стали, нанесенный для предотвращения диффузии титана из нитрида в сталь.

Применение источников высокочастотного разряда открыло для метода возможности анализа непроводящих материалов. При этом достигается распыление

непроводящей пробы и в газоразрядной лампе появляется спектр излучения, но численная интерпретация по многим причинам пока еще вызывает проблемы. Одна из принципиальных проблем мешающих количественной интерпретации результатов отсутствие средств поддержания режима стабилизации разряда. Более сложный механизм имеет возбуждение разряда: высокочастотная энергия передается в разряд из генератора посредством емкостной связи, причем полное сопротивление на выходе генератора и полное сопротивление плазмы отличаются на порядок. Это вызывает необходимость использования согласующихся контуров. Существует ряд других технических трудностей. Но работы в этом направлении постоянно ведутся, с некоторыми из них можно ознакомиться в литературе [10-14]. Для анализе некоторых непроводящих материалов уже разработаны методики количественного анализа с помощью метода GD-OES.

На приведенных выше примерах, проиллюстрированы возможности спектрометров тлеющего разряда для объемного химического анализа токопроводящих веществ и для послойного количественного анализа покрытий на токопроводящих материалах. Эффективное применение метода анализа покрытий возможно для исследования поверхности сталей после азотирования, карбонитрирования, науглероживания и другой термохимической обработки. При установке на спектрометр высокочастотного источника возможно использовать метод для анализа непроводящих покрытий. С помощью данного высокоэффективного метода могут проводиться исследования загрязнения на поверхности металла и границах раздела покрытие-основа, миграции и диффузии компонентов покрытия, неоднородность поверхности и подложки, адгезия, включения и вздутия в покрытиях. С помощью программного обеспечения спектрометра тлеющего разряда SA-2000 LECO могут быть оценены толщины слоев и удельная масса покрытия. Если необходимо получить комплексные данные о толщине слоя, его элементном составе, характеристике концентраций матричных и примесных элементов, то данный метод не имеет альтернативы.

В заключении, необходимо отметить, что тлеющий разряд в аналитической спектрометрии имеет большие перспективы в настоящем и будущем. Новейшие разработки производителей, в современном аппаратном и программном оформлении метода GD-OES, открывают большие возможности для промышленного применения приборов, проведения научных и исследовательских работ в данной области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спектральный анализ чистых веществ. Под редакцией Х. И. Зильберштейна. С.-П.: Химия, 1994. 336 с.
2. З. Вейс, Оптическая спектрометрия с тлеющим разрядом (GD-OES) в анализе покрытий // Аналитика и контроль, том 4, №3, (2000) 232-243.
3. Annemie Bogaerts, Renaat Gijbels, Fundamental aspects and applications of glow discharge spectrometric techniques // Spectrochimica Acta Part B 53 (1998) 1 – 42
4. M. Analytis, T. Asam, U. Greb, GD-OES Depth Profile Analyses of Conducting and Non-Conducting Layers in the Analysis of Coatings, 50th Chemists Conferens – Ashorne Hill, May 4 – 6 1999.
5. I.M. Dharmadasa, M. Yves, J. S. Brooks, G.H. France, Application of glow discharge optical emission spectroscopy to study semiconductors and semiconductor devices // Semicond. Sci. Technol. 10 (1995) 369.
6. A. Bangtson, Quantitative depth profile analysis by glow discharge // Spectrochim. Acta B 49 (1994) 411.
7. Z. Weiss, Quantitative depth profile analysis by glow discharge optical emission spectrometry: alternative approach // J. Analyt. Atom. Spectrom. 10 (1995) 891.
8. T. Ukonmurto, K. Laitinen, P. Puomi, Glow discharge optical emission spectrometric analysis of conversion coatings on hot dip zinc coated steel, Fifth International Conference on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metals Industries 12 to 14 May 1998, Luxemburg: European Communities, 1999, 76-83.
9. S. Hanstrom, P. Granstam, J. Nordth, RF-GDOES Depth Profile Analyses of Depth Profile Analyses of anodizing layers on aluminium, Fifth International Conference on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metals Industries 12 to 14 May 1998, Luxemburg: European Communities, 1999, 685-692.
10. M. Analytis, T. Asam, U. Greb, GD-OES Depth Profile Analyses of Conducting and Non-Conducting Layers in the Analysis of Coatings, 50th Chemists Conferens – Ashorne Hill, May 4 – 6 1999.
11. H. Hocquaux, R. Meilland, G. Boutin, Trends in Glow Discharge Spectrometry with a Radio Frequency source, Irsid Fifth International Conference on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metals Industries 12 to 14 May 1998, Luxemburg: European Communities, 1999, 84-91.
12. Philipp Hunault, Kim Marshall, Innovation in glow discharge excitation source for optimized investigations of a large variety of materials, Fifth International Conference on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metals Industries 12 to 14 May 1998, Luxemburg: European Communities, 1999, 55-58.
13. Covadonga Perez, Rosario Pereiro, Nerea Bordel, Alfredo Sanz-Medel, The influence of operational modes on sputtering rates and emission Processes for different sample matrices in rf-GD-OES // J. Anal. At. Spectrom., 2000, 15, 67-71.
14. Thomas Nelis, Richard Payling, Benoit Kartheuser, GD-OES Analysis of coated steel, Fifth International Conference on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metals Industries 12 to 14 May 1998, Luxemburg: European Communities, 1999, 71-75.
15. Z. Weiss, P Smid, Zn- based Reference materials for Glow Discharge Optical Emmision Spectrometry // J. Analyt. Atom. Spectrom. 10 (2000) 891.

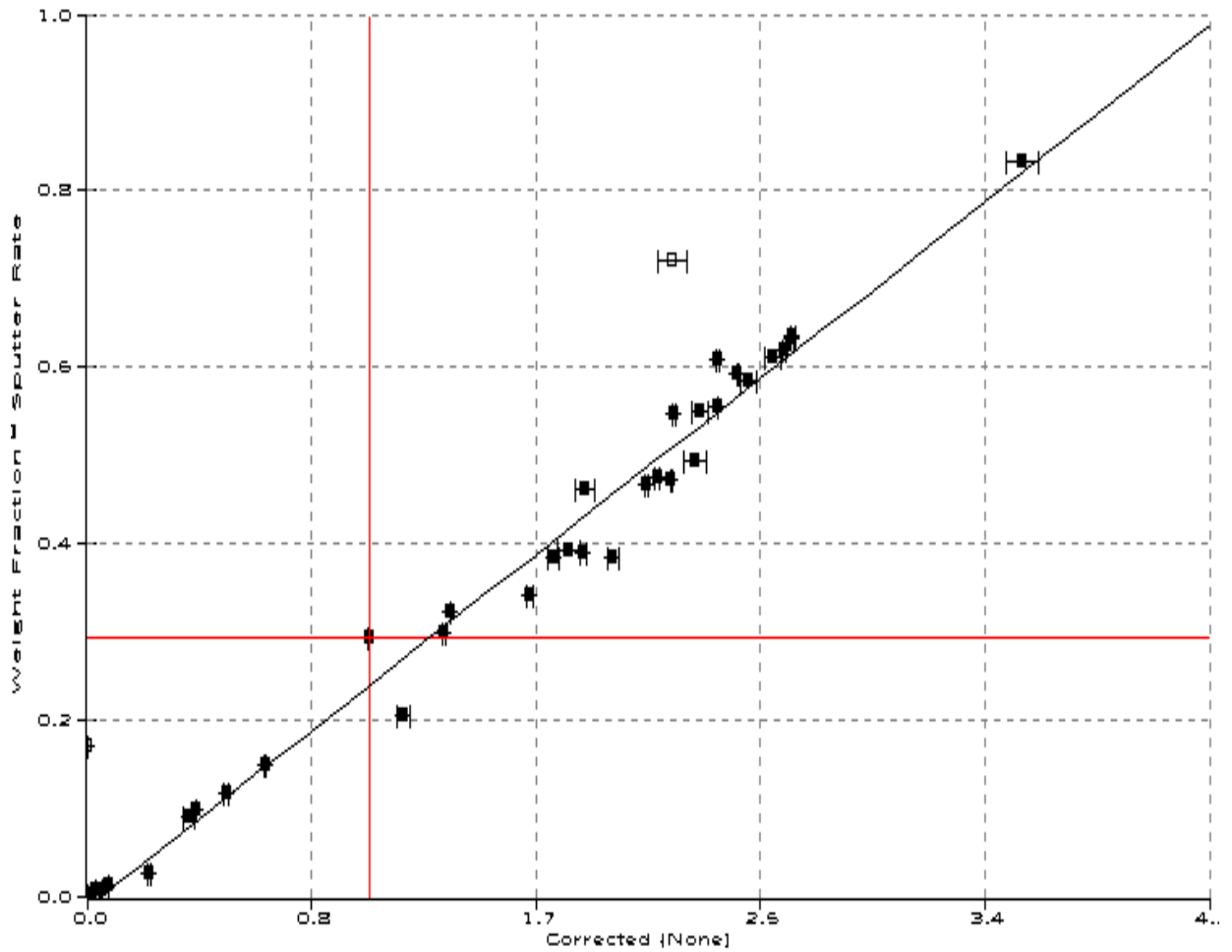
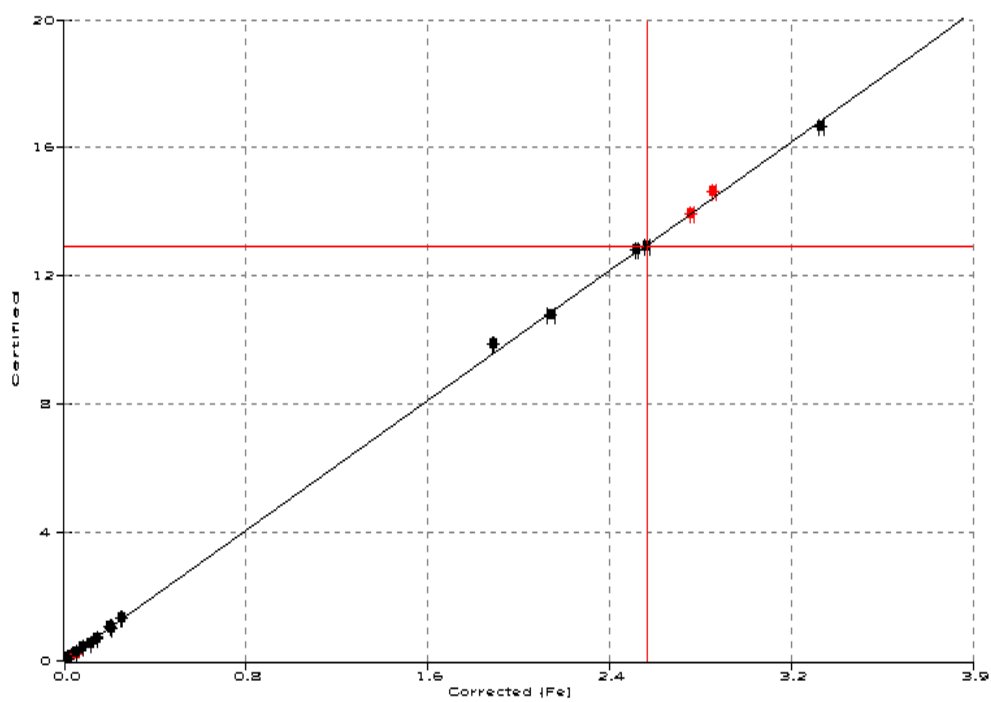


Рис.1 Калибровочный график зависимости интенсивности спектральной линии от концентрации олова с учетом фактора распыления. Метод определения химического состава оловянно-свинцовых сплавов. Пример линейности калибровок в широком диапазоне концентраций. Аттестованные значения содержания олова в СО от 0,005%,масс до 98,9%,масс.

а)



б)

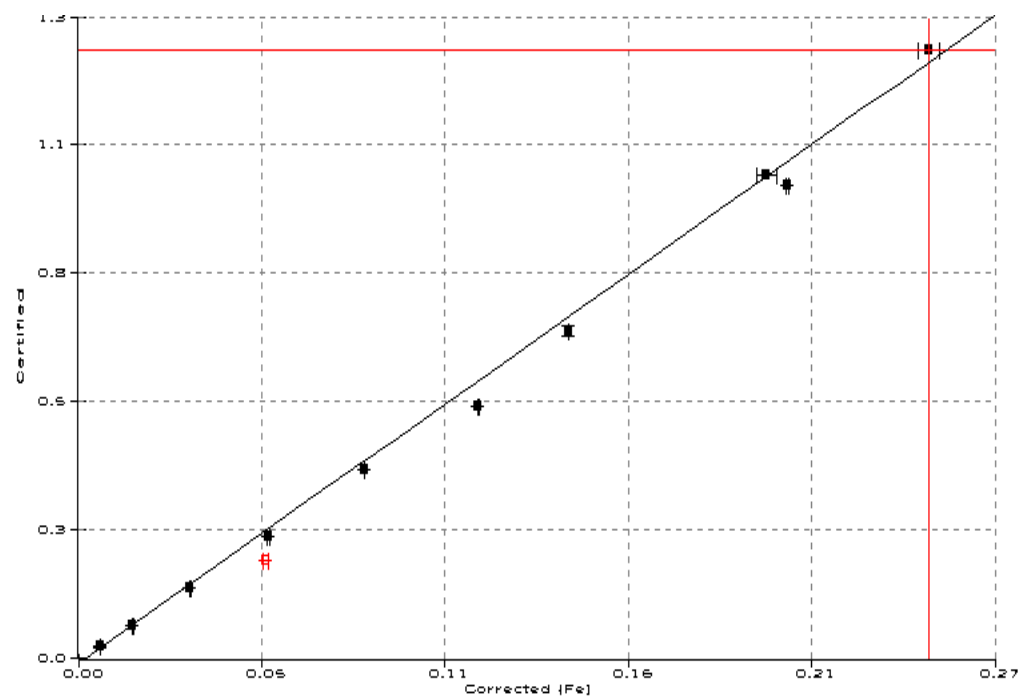


Рис. 2 Марганец в стали. Пример линейности калибровок в широком диапазоне концентраций

а) Калибровочный график зависимости интенсивности спектральной линии от концентрации марганца в диапазоне концентраций от 0,022%, масс до 16,28%, масс;
б) Область графика зависимости интенсивности спектральной линии, для низких концентраций марганца (макс. значение 1,26%, масс).

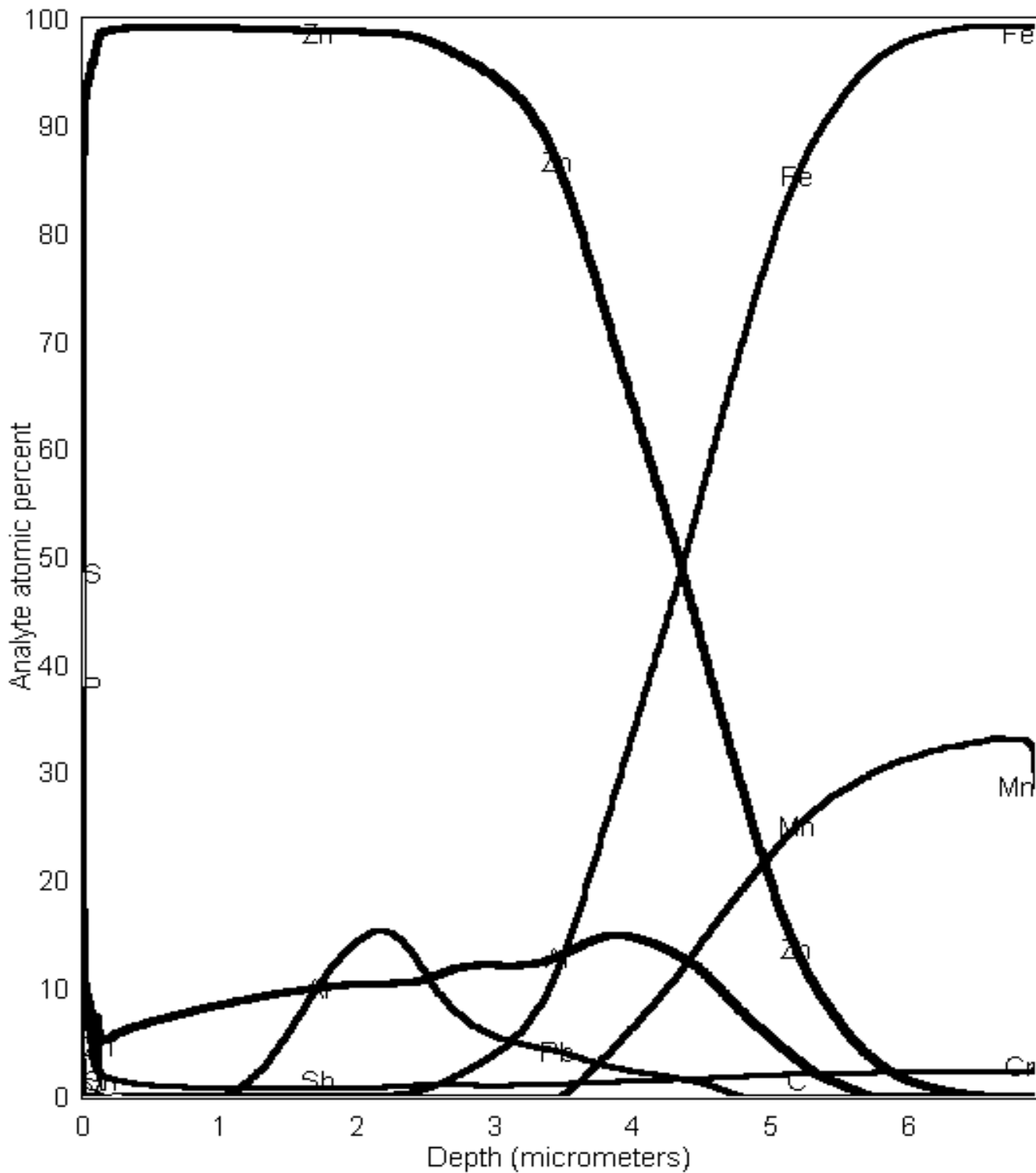


Рис.3 Результаты количественного послойного анализа образца цинкового покрытия на стали, нанесенного методом горячего оцинкования.

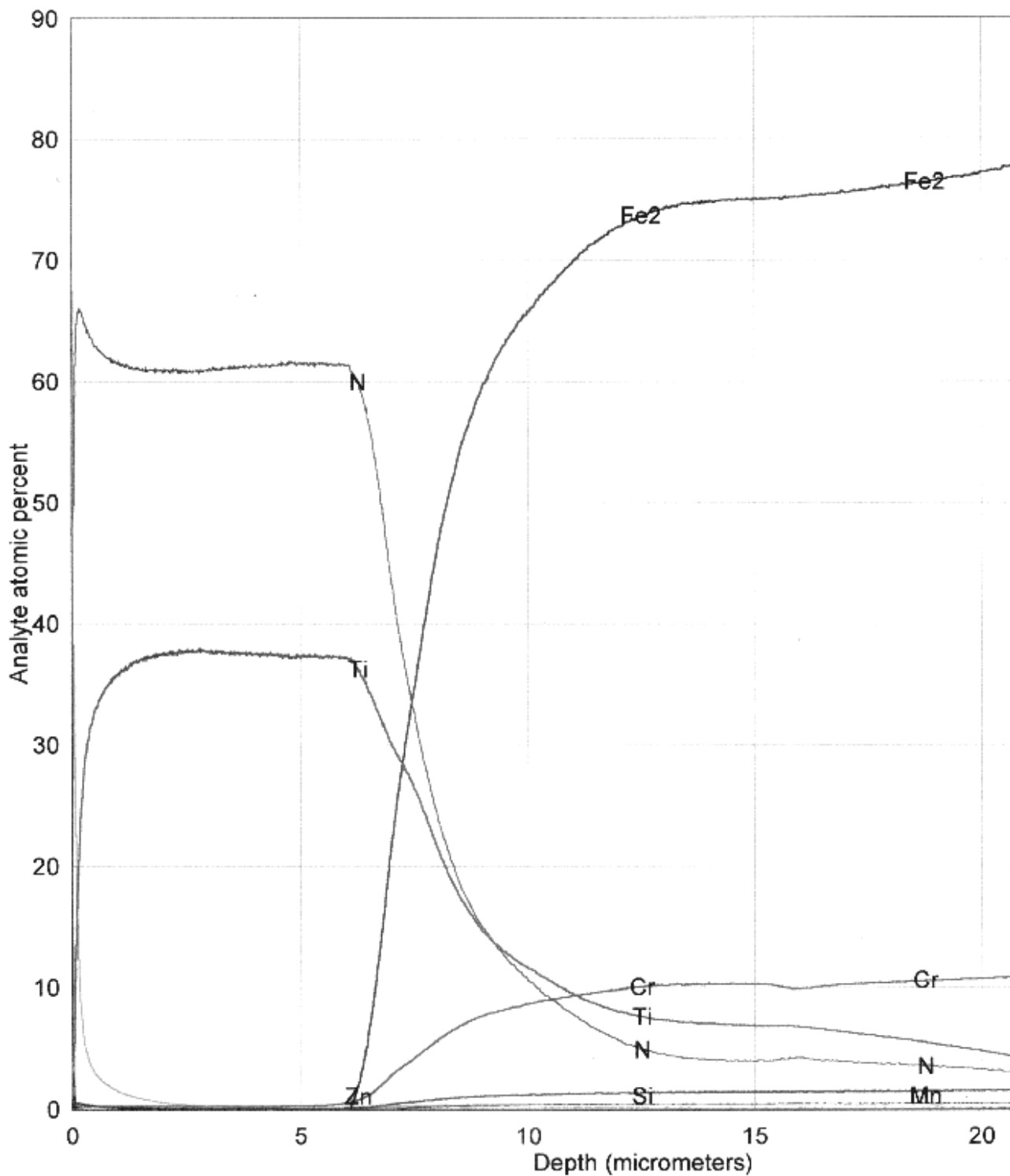


Рис.4 Результаты количественного послойного анализа покрытия нитрида титана на нержавеющей стали нанесенного методом PDV в 1989г (после 10 лет выдержки)

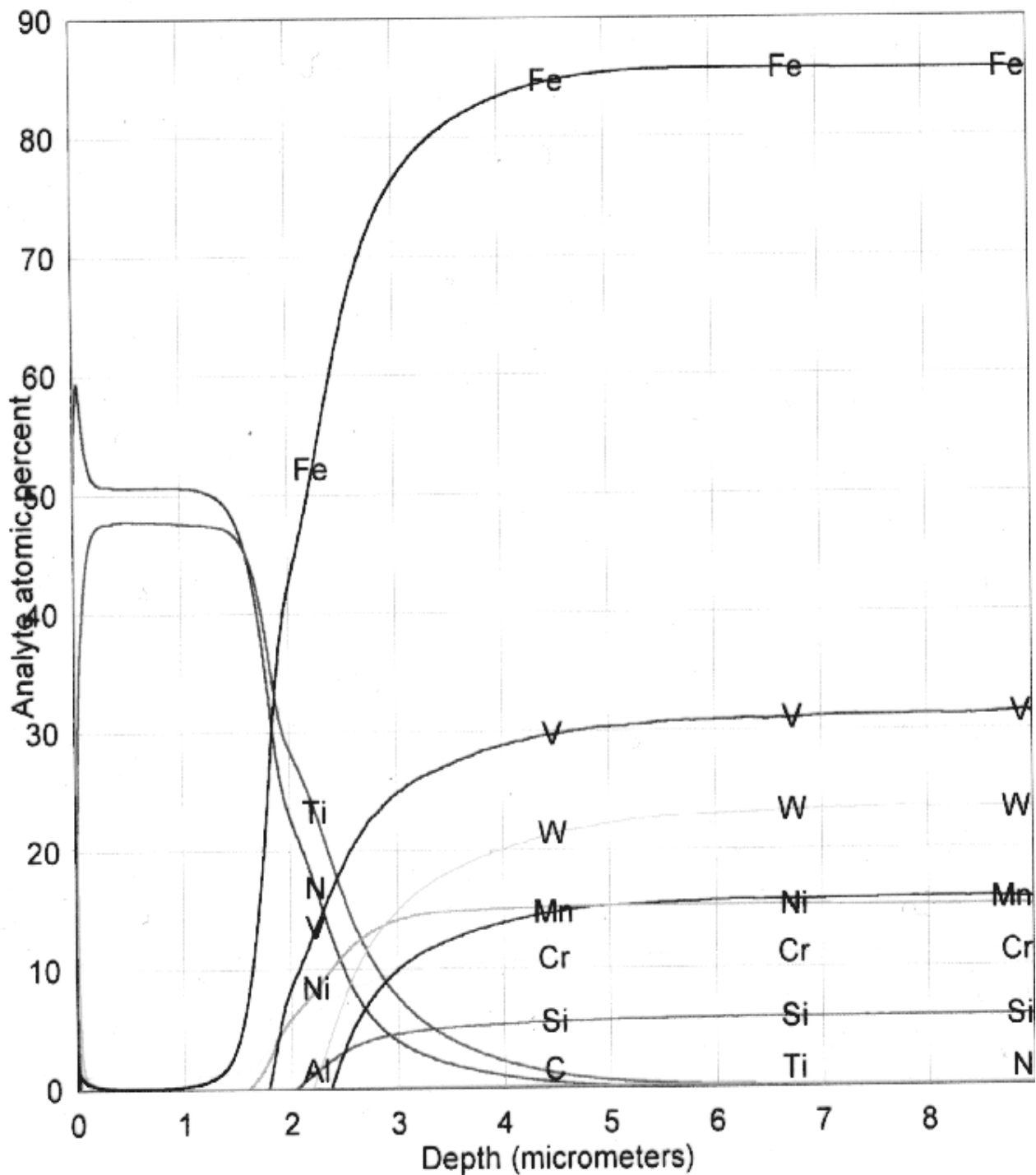


Рис.5 Результаты количественного послойного анализа покрытия нитрида титана на нержавеющей стали нанесенного методом PDV в 1999г..

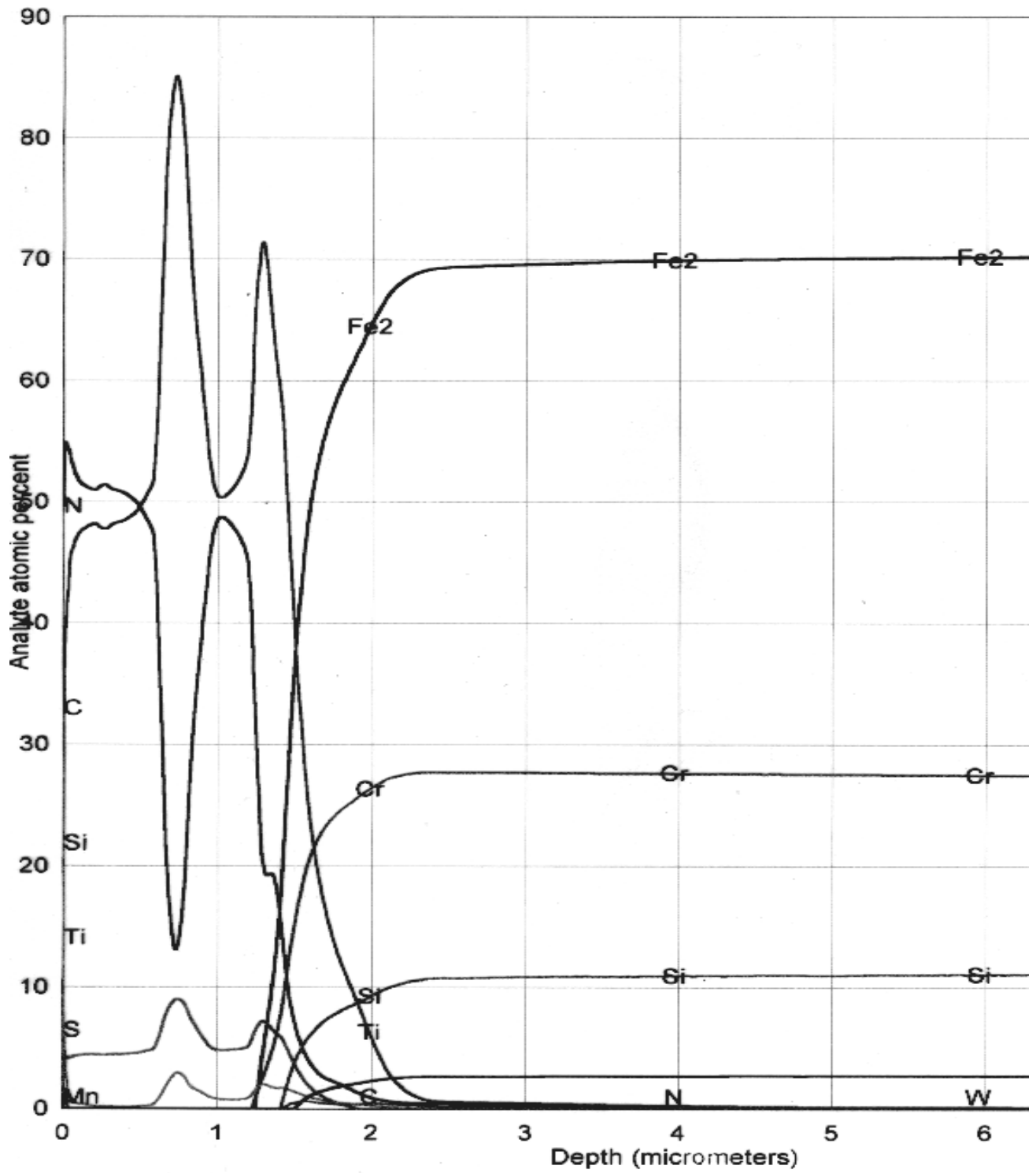


Рис.6 Результаты количественного послойного анализа покрытий нитрида титана на сталь с созданием препятствующего диффузии титана из нитрида барьерного слоя титана на поверхности нержавеющей стали

Аннотация к статье
К.В. Григорович, Е.В. Яйцева
Спектрометры тлеющего разряда – новое перспективное направление в спектроскопии.

Рассмотрены принципы, методология, особенности и аппаратное оформление метода оптической эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом (GD-OES). Продемонстрированы аналитические и метрологические возможности метода, в том числе при проведении послойного анализа. Сформулированы достоинства метода, по сравнению с конкурирующими источниками возбуждения спектра. Обозначены перспективы развития данного метода, основные технические трудности в области исследований непроводящих материалов и покрытий на них. Проведена оценка некоторых метрологических характеристик спектрометра тлеющего разряда SA-2000, фирмы LECO. Приведены примеры использования метода для анализа различных покрытий.