

На правах рукописи

Зайцев

ЗАЙЦЕВ СЕРГЕЙ МИХАЙЛОВИЧ

Анализ сталей методом лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии с применением термодинамического моделирования спектров плазмы

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва
2016

Работа выполнена в лаборатории Лазерной диагностики кафедры Лазерной химии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» (МГУ имени М.В.Ломоносова).

Научный руководитель: кандидат химических наук, старший научный сотрудник **Лабутин Тимур Александрович**

Научный консультант: доктор химических наук, профессор **Зоров Никита Борисович**

Официальные оппоненты: **Ганеев Александр Ахатович**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры сенсорики ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

Померанцев Алексей Леонидович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Ведущая организация: **Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси**

Защита состоится 30 ноября 2016 г. в 15 ч. 00 мин. в аудитории 446 на заседании диссертационного совета Д 501.001.88 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет. С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова и на сайте химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова <http://chem.msu.ru>. Текст автореферата размещен на сайте ВАК России <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан « ____ » сентября 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Моногорова О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС) является одним из наиболее перспективных современных методов экспрессного прямого атомно-эмиссионного анализа. В отличие от классических методов атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) (искровых и дуговых) в ЛИЭС для отбора и атомизации (ионизации) пробы используется излучение импульсного, чаще всего, наносекундного лазера, а образующаяся под его воздействием плазма служит как источником возбуждения частиц, так и источником эмиссии. Аналитическим сигналом в ЛИЭС, как и в других разновидностях АЭС, является интенсивность испускания атомных и ионных линий или молекулярных полос.

Использование лазерного излучения для отбора и атомизации пробы позволяет реализовать бесконтактный анализ как токопроводящих, так и непроводящих проб в любых аналитических формах (твердая или жидкая проба, газ, аэрозоль). Лазерный пучок можно сфокусировать в определенную точку на расстоянии вплоть до нескольких десятков метров от спектрометра и собрать излучение плазмы телескопом, реализуя одновременно локальный и дистанционный анализ. Каждый лазерный импульс обеспечивает аналитическую информацию в виде спектра, благодаря чему достигается высокая производительность измерений при большой частоте повторения импульсов. Эти достоинства определили выбор метода ЛИЭС агентством НАСА для *in-situ* измерений на поверхности Марса, которые успешно проводятся уже 4 года компактным спектрометром на марсоходе Curiosity [1].

Благодаря развитию и достижениям лазерных технологий и регистрирующей аппаратуры в последние 15-20 лет ЛИЭС все больше внедряется в промышленность для анализа рудного сырья [2] и расплавленных отходов сталелитейного производства [3], проверки качества горячего проката стали [4], определения толщины покрытия оцинкованной стали [5], отбраковки фитингов [6] и сортировки металлолома [7]. ЛИЭС приближается по метрологическим характеристикам к классическим искровым методикам при анализе сталей, даже при использовании компактных лазеров и недорогих ПЗС-детекторов [8].

Важнейшей проблемой использования ЛИЭС в аналитической практике, помимо «матричных эффектов» и спектральных помех, характерных для прямых многоэлементных методов анализа в целом, являются особенности лазерной плазмы. Она является короткоживущим, нестационарным и неоднородным источником излучения и обладает существенным непрерывным фоном в первые моменты существования за счет тормозного излучения электронов. Это снижает чувствительность измерений, а небольшие вариации условий испарения от импульса к импульсу приводят к флуктуациям факела плазмы, что существенно ухудшает воспроизводимость и правильность анализа. Именно поэтому в наиболее полном обзоре (более 700 ссылок), посвященном ЛИЭС, отмечается необходимость

продолжения фундаментальных исследований, направленных на улучшение метрологических характеристик метода [9].

Помимо этого, особенно остро стоит проблема корректной интерпретации спектров лазерной плазмы при анализе проб сложного состава с высоким содержанием переходных элементов (например, железа, хрома и никеля в высоколегированных сталях), имеющих крайне богатый эмиссионный спектр. Электронная плотность в лазерной плазме по крайней мере на 2-3 порядка выше, чем в искре и дуге, в результате чего доминирующим механизмом уширения линий становится эффект Штарка. Он радикальным образом сказывается на общем виде спектра: некоторые линии уширяются до нескольких нм при $n_e = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а также может происходить их смещение. В настоящий момент в спектральных базах данных не приводятся штарковские параметры для переходов. Интенсивные низколежащие линии зачастую подвержены самопоглощению в лазерной плазме, а условия возбуждения изменяются во времени. Все это усложняет и без того непростую задачу идентификации линий в эмиссионных спектрах.

При перекрывании сигналов в подобных спектрах перспективным выглядит использование многомерных данных для построения градуировочных моделей (например, методом регрессии на главных компонентах (МГК)). Когда линии в спектрах принципиально не разрешаются, многомерные градуировки обеспечивают несомненное преимущество в правильности количественного анализа по сравнению с градуировками по одному каналу.

Таким образом, необходима разработка методологии качественного и количественного анализа сталей методом ЛИЭС, которая позволит оценивать аналитические возможности ЛИЭС, добиваться наилучших метрологических характеристик и может послужить руководством для аналитиков при внедрении метода в лабораторную практику.

Целью работы являлась разработка алгоритма автоматической идентификации линий элементов в спектрах лазерной плазмы и методологии проведения количественного анализа сталей методом ЛИЭС в условиях сильного перекрывания эмиссионных линий.

Для достижения поставленной цели было необходимо решение следующих задач:

1) Проектирование и сборка макета (лабораторной установки) и калибровка системы регистрации спектров лазерно-индуцированной плазмы, разработка программного обеспечения (ПО) для обработки спектральных данных.

2) Создание наиболее полной базы данных по энергетическим уровням, атомным и ионным переходам элементов, содержащей их фундаментальные параметры (вероятности, энергии верхнего и нижнего уровней, статистические веса), а также параметры Штарковского уширения и сдвигов спектральных линий.

3) Разработка алгоритма термодинамического моделирования эмиссионных спектров плазмы заданного элементного состава в приближении гомогенного одномерного источника с учетом влияния собственного и инструментального уширения линий.

4) Регистрация спектров сталей в различных временных интервалах после воздействия лазерного импульса, определение параметров плазмы (T, n_e).

5) Построение наборов модельных спектров сталей для различных значений температур и электронных плотностей. Поиск наилучшей корреляции модельного и экспериментального спектров и сопоставление полученных модельных и экспериментальных параметров лазерной плазмы.

6) Разработка подхода к идентификации линий в спектре с учетом рассчитанных модельных значений интенсивностей линий и их вклада в интегральную интенсивность наблюдаемого пика.

7) Выбор аналитических линий, линий внутреннего стандарта при количественном анализе сталей. Исследование влияния экспериментальных параметров на соотношение сигнал/шум.

8) Апробирование различных подходов к построению градуировочных зависимостей (одномерные градуировочные модели, в том числе с нормированием аналитического сигнала на внутренний стандарт, многомерные модели с использованием МГК).

Научная новизна.

1) Разработан алгоритм автоматической идентификации линий в спектрах лазерно-индуцированной плазмы, основанный на поиске наилучшим образом коррелирующего с экспериментальным модельного спектра при варьировании условий возбуждения в плазме (T, n_e). Учет самопоглощения, доплеровского уширения, штарковских параметров и инструментального уширения линий при термодинамическом моделировании спектров в приближении стационарной гомогенной плазмы позволяет добиться хорошей корреляции модельных и экспериментальных спектров и наиболее правильно и полно идентифицировать наблюдаемые пики с учетом вклада перекрывающихся линий в интегральную интенсивность пиков.

2) Изучена достигаемая в рамках представленной модели степень совпадения модельных и экспериментальных спектров сталей в различных спектральных диапазонах для разных времен задержки регистрации после лазерного импульса. Установлено, что наибольшие расхождения наблюдаются в случае одновременного присутствия интенсивных атомных и ионных линий в УФ диапазоне спектра на поздних временах разлета факела.

3) С помощью моделирования показано, что для определения углерода в низколегированных углеродистых сталях на воздухе (диапазон 200-900 нм) методом ЛИЭС не пригодна линия С I 247.856 нм. Предложено использовать линию С I 833.51 нм, которая подходит для данной цели при оптимизации временных параметров в двухимпульсной схеме ЛИЭС. Доказаны преимущества использования широкой входной щели спектрографа при полном перекрытии аналитической и мешающих линий в сочетании с применением МГК для построения градуировочной модели по спектральным данным.

4) Выбраны аналитические линии и линии внутреннего стандарта с минимальным уровнем спектральных помех для определения Al, Si, Ti, Cr, Mn, V – в низколегированных, а также Si, Cr, Mn, Ni в высоколегированных сталях методом ЛИЭС. Найдены наилучшие по предсказательной способности одномерные (в случае изолированной линии) и многомерные градуировочные модели при ЛИЭС анализе высоколегированных сталей, выявлены способы предобработки спектральных данных, обеспечивающие наилучшую правильность.

5) Определен вклад ЭОП с ПЗС-детектором в аппаратный контур спектрометра. Установлена в аналитическом виде зависимость аппаратной функции от пространственного разрешения ЭОП для учета при моделировании спектров.

6) Установлены особенности регистрации изображения электронно-оптическим преобразователем (ЭОП), зависимости коэффициента усиления сигнала и уровня шумов от напряжения на микроканальной пластине (МКП) и числа накопленных импульсов. На основании этого скорректированы искажения сигнала и предложены варианты аппаратного улучшения соотношения сигнал/шум при регистрации спектров камерой с усилителем яркости в методе ЛИЭС.

Практическая значимость.

1) Отечественная камера с усилителем яркости “Наногейт-2В” адаптирована для регистрации спектров лазерной плазмы. На ее основе разработан макет лазерно-искрового эмиссионного спектрометра со спектрографом Черни-Тернера, который позволяет проводить исследования эволюции лазерной плазмы во времени, прямой качественный и количественный анализ как твердых, так и жидких образцов на воздухе как в одноимпульсном, так и в двухимпульсном варианте воздействия на пробу с использованием различных длин волн (гармоник Nd:YAG лазера) для абляции.

2) Для моделирования спектров плазмы и наиболее полной идентификации линий собрана спектральная база данных по атомным и ионным переходам элементов, объединяющая в себе спектральные данные баз NIST и Kurucz, а также пополняемая экспериментальными и расчетными данными по штарковским параметрам линий из доступных литературных источников.

3) В среде LabVIEW, являющейся промышленным стандартом для автоматизированных систем, разработано ПО, позволяющее использовать стробируемую электронно-оптическую камеру российского производства для спектральных измерений. Разработан набор программ (виртуальных приборов в среде LabVIEW) для предобработки серий спектральных данных, позволяющих проводить калибровку по длинам волн, учет спектральной чувствительности спектрометра, вычет базовой линии, удаление выбросов, нормирование на внутренний стандарт.

4) Предложенный вариант статического термодинамического моделирования спектров лазерной плазмы позволил реализовать алгоритм автоматической идентификации

эмиссионных линий. Моделирование позволяет проводить предварительную оценку возможности определения элемента в присутствии спектральных помех, и осуществлять выбор экспериментальных параметров для проведения аналитических измерений.

5) Продемонстрированы преимущества предложенных подходов по улучшению метрологических характеристик ЛИЭС при анализе рельс и их сварных соединений.

6) Разработанные алгоритмы и ПО не привязаны к конкретным техническим решениям и объектам анализа, они позволяют выбирать необходимые характеристики спектрометра и могут быть использованы при создании и оптимизации существующих методик анализа различных твердых проб методом ЛИЭС.

На защиту выносятся следующие положения:

1) Обеспечение автоматизации измерений в методе ЛИЭС с помощью программ для управления камерой и потоковой обработки спектральных данных в среде LabVIEW.

2) Необходимость базы данных, объединяющей в себе спектральную информацию баз NIST и Kurucz, а также пополняемой экспериментальными и расчетными данными по штарковским параметрам линий из литературных источников, для моделирования спектров лазерно-индуцированной плазмы.

3) Алгоритм термодинамического моделирования эмиссионных спектров лазерной плазмы, учитывающий самопоглощение и основные механизмы уширения линий (доплеровское и штарковское), а также влияние регистрирующей аппаратуры на контуры линий. Применимость предложенного алгоритма для описания спектров лазерно-индуцированной плазмы при коротких временах регистрации в видимом и УФ диапазонах для разных времен задержки регистрации.

4) Возможность наиболее полной и правильной автоматической идентификации линий в спектрах с помощью алгоритма, основанного на выявлении наиболее коррелированного с экспериментальным модельного спектра при варьировании условий возбуждения (T , n_e) в плазме. Оценка пригодности конкретной аналитической линии для количественного анализа известного объекта с помощью моделирования.

5) Выбор наилучших (изолированных, с минимальным самопоглощением) аналитических линий для количественного анализа сталей при определенных условиях возбуждения в плазме на основании моделирования спектров. Возможность обеспечения метрологических характеристик при определении Al, Si, Ti, Cr, Mn, V в низколегированных сталях методом ЛИЭС, удовлетворяющих требованиям ГОСТ 18895-97. Целесообразность использования одномерных или многомерных градуировочных моделей при определении легирующих компонентов в высоколегированных сталях.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: на XIX Молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых

«Ломоносов-2012» (Москва, МГУ, 2012 г.), 7-ом Европейском симпозиуме по лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (Бари, Италия, 2013 г.), Втором съезде аналитиков России (Москва, 2013 г.), 9-ом зимнем симпозиуме по хемометрике «Современные методы анализа данных» (Томск, 2014 г.), 8-ой международной конференции по лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (Пекин, Китай, 2014 г.), 8-ом Европейском симпозиуме по лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (Линц, Австрия, 2015 г.), 2-ой Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии (г. Краснодар, 2015 г.).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК, получен 1 патент на полезную модель, 2 свидетельства о регистрации прав на ПО, опубликовано 2 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, трех основных глав – обзора литературы, экспериментальной части и обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 187 страницах машинописного текста (с учетом приложения), содержит 65 рисунков и 22 таблицы, в списке цитируемой литературы – 197 источников. Приложение на 3 страницах включает в себя описание процедуры калибровки спектрографа по длинам волн и копии 2 свидетельств о регистрации прав на ПО.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования.

В **первой главе** рассматриваются физические основы метода лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (ЛИЭС) – генерация лазерной плазмы в результате воздействия мощного лазерного излучения на вещество, свойства лазерно-индуцированной плазмы и ее особенности как источника излучения в эмиссионной спектрометрии (нестационарность, неоднородность, малое время жизни). Рассмотрены механизмы уширения линий в лазерной плазме, способы диагностики плазмы, в том числе, с пространственным разрешением. Описаны особенности используемой в ЛИЭС аппаратуры (лазеров, спектрографов и детекторов) и их ключевые характеристики. Рассмотрены существующие подходы к автоматической идентификации линий в спектрах лазерной плазмы и их недостатки. Изложены математические основы методов обработки многомерных спектральных данных. Представлены работы по применению ЛИЭС для анализа сталей с описанием методологии, приведены достигнутые метрологические характеристики, проведено их сопоставление с существующими требованиями ГОСТ и другими прямыми методами анализа (искровыми и рентгеновской флуоресценцией).

Во **второй главе** описан макет установки (рис. 1), собранной и использованной для проведения спектральных измерений лазерно-индуцированной плазмы. Основные характеристики системы приведены в табл. 1, 2. На установке возможна реализация как одноимпульсного, так и двухимпульсного варианта ЛИЭС, а также проведение спектральных измерений плазмы с высоким временным разрешением (до 10 нс).

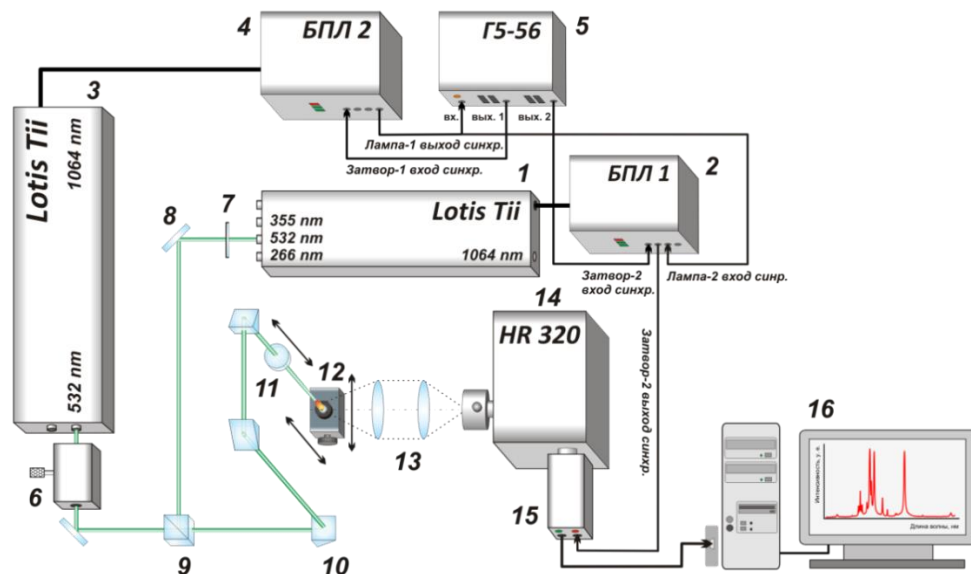


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для одноимпульсного/двухимпульсного варианта ЛИЭС.

Для управления детектором (камерой “Наногейт-2В”) и регистрации спектров было создано ПО, работающее в среде LabVIEW (свидетельство о регистрации прав на ПО “Vision LIBS”, №2012613634 от 18.04.2012). Для совместимости со средой LabVIEW была создана дополнительная *dll*-библиотека (*vslib3-new.dll*), реализующая функционал устройства, с использованием библиотеки драйвера *vslib3.dll* от производителя. Скриншот программы представлен на рисунке 2. Основные установки: режим запуска камеры (внутренний / внешний), длительность экспозиции ПЗС, длительность строба ЭОП, задержка запуска ЭОП относительно входного синхроимпульса (задержка регистрации, сокращенно – “з.”), уровень аналогового предусиления сигнала с ПЗС до его оцифровки на АЦП, напряжение на микроканальной пластине (МКП). ПО позволяет записывать фоновый сигнал, производить его вычет для каждого пикселя ПЗС, осуществлять попиксельную коррекцию коэффициента усиления для разных точек поверхности ЭОП, устанавливать размеры “окна ввода” (передаваемой с ПЗС матрицы данных) и положение верхнего левого угла этого “окна”, разбивать фотографии спектров на заданное количество горизонтальных полос (зон) для потенциальной возможности регистрации спектров плазмы с пространственным разрешением, устанавливать режим ввода данных (в беззнаковом формате 8 или 16 бит, в режиме 8 бит реализован вывод изображения в формате *.bmp на экран в режиме реального времени). Конвертация массива данных со значениями интенсивности пикселей в спектр проводилась путем простого вертикального бинирования сигналов (сумма по столбцам ПЗС).

Таблица 1. Характеристики основных узлов экспериментальной установки.

№	Название узла	Основные характеристики
1	Излучатель твердотельного Nd:YAG лазера LS-2134UTF (Lotis Tii, Белоруссия)	ламповая накачка, $v_{\max} = 15$ Гц, $\tau = 6$ нс (FWHM) кольцевая модовая структура, $d = 6.3$ мм $\lambda = 1064$ нм, $E \leq 270$ мДж/имп $\lambda = 532$ нм, $E \leq 170$ мДж/имп $\lambda = 355$ нм, $E \leq 60$ мДж/имп $\lambda = 266$ нм, $E \leq 40$ мДж/имп
3	Излучатель твердотельного Nd:YAG лазера LS-2137/2 (Lotis Tii, Белоруссия)	ламповая накачка, $v_{\max} = 10$ Гц, $\tau = 17$ нс (FWHM), Гауссова модовая структура, $d = 8$ мм $\lambda = 1064$ нм, $E \leq 700$ мДж/имп $\lambda = 532$ нм, $E \leq 400$ мДж/имп
5	Генератор импульсов двухканальный Г5-56 (СССР)	нестабильность запуска ~ 30 нс; время нарастания фронта импульса ~ 5 нс; внешний/внутренний запуск; $R_{\text{вых}} = 50$ Ом, амплитуда до 5 В
9	Поляризационный куб (Thorlabs)	кварц, $\lambda = 532$ нм, $E_{\text{th}} > 10$ Дж/см ² , $T_p:T_s > 2000:1$
11	Ахроматический фокусирующий дублет	1. Thorlabs, $f = 150$ мм, (486.1-656.3 нм) 2. SIGMA KOKI, $f = 151.5$ мм (200-400 нм), кварц
14	Спектрограф "HR 320" (ISA Instruments, США)	$f = 320$ мм, $D/f = 1/4$; решетка 1800 штрихов/мм, отражающая, нарезная реплика, $B = 48$ мм, угол блеска $\sim 10.1^\circ$; сменные щели: 25, 50, 100, 500 мкм
15	Стробируемая камера	см. таблицу 2
16	Персональный компьютер	ЦП: AMD Athlon 64 X2 6000+ (3.02 ГГц), ОС: Windows Server 2003 R2 x32, порая.

v_{\max} – максимальная частота повторения импульсов; τ – длительность импульса; d – диаметр пучка; f – фокусное расстояние; B – ширина дифракционной решетки.

Таблица 2. Характеристики стробируемой камеры "Наногейт-2В" (НПП "Наноскан", Россия).

Параметр	Значение
Диапазон спектральной чувствительности, нм	$\sim 205 - 900$
Пространственное разрешение ЭОП	≥ 32 пар линий/мм
Длительность строба	10 нс – 20 мкс, шаг 10 нс
Задержка регистрации	~ 40 нс – 1300 мкс, шаг 5 нс
Коэффициент усиления ЭОП	≤ 50000
Длительность послесвечения люминофора, мс	7
Передача изображения на ПЗС	Оптоволоконная шайба
Коэффициент сжатия при передаче изображения	1.52
Модель ПЗС	Sony ICX285AL
Максимальная частота считывания полных кадров, Гц	7
Разрядность АЦП, бит	12

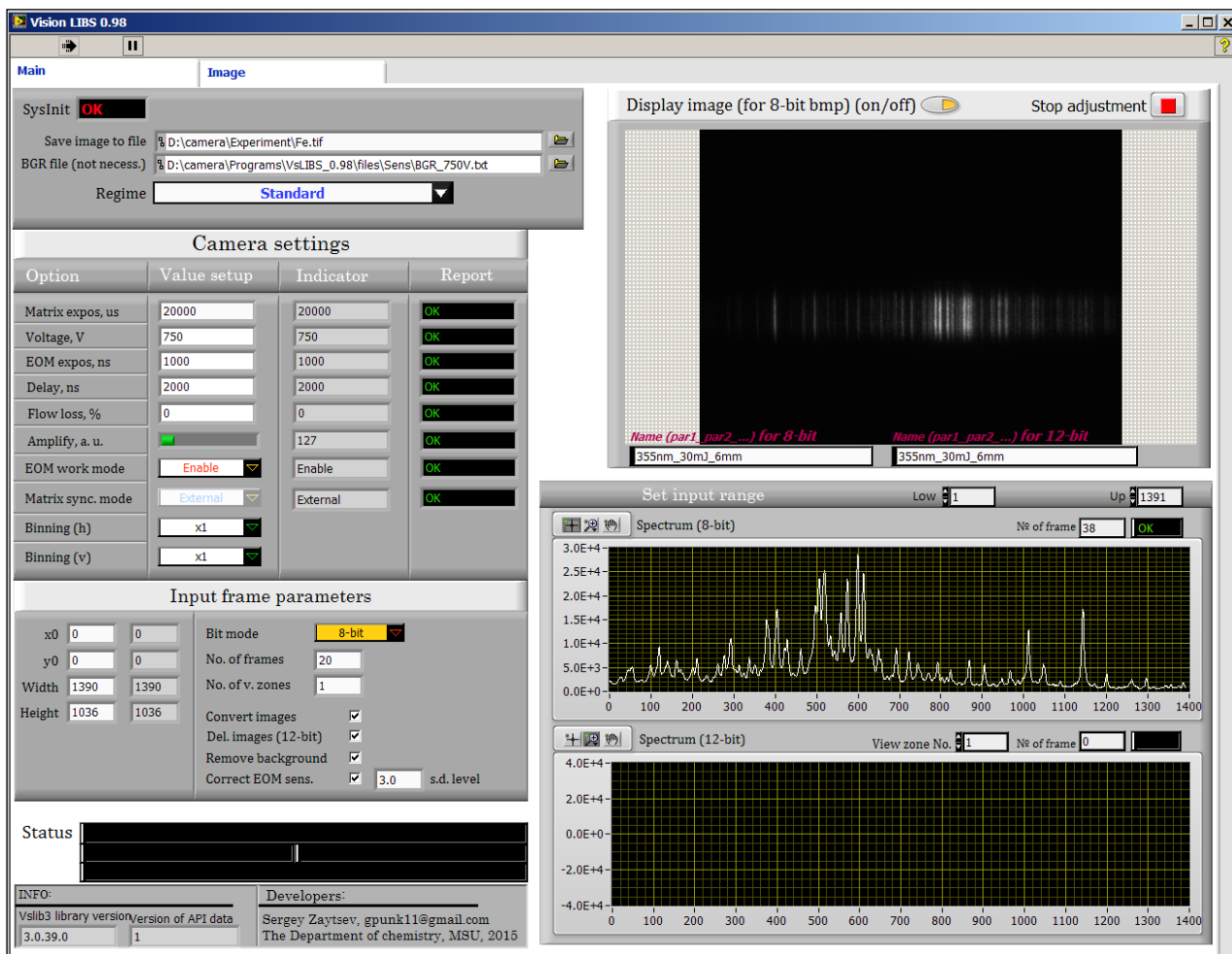


Рис. 2. Программа (виртуальный прибор) для управления камерой в среде LabVIEW. Длина волны на изображении возрастает справа налево, а на спектре – слева направо.

При установке определенной экспозиции ПЗС матрицы может быть реализован режим накопления сигнала на ПЗС при многократном запуске ЭОП, синхронизованным с лазерным импульсом. Временная логика режима накопления сигнала от 5 импульсов при частоте следования 5 Гц отражена на рисунке 3. Данный режим позволяет многократно снизить инструментальные шумы регистрации сигнала.

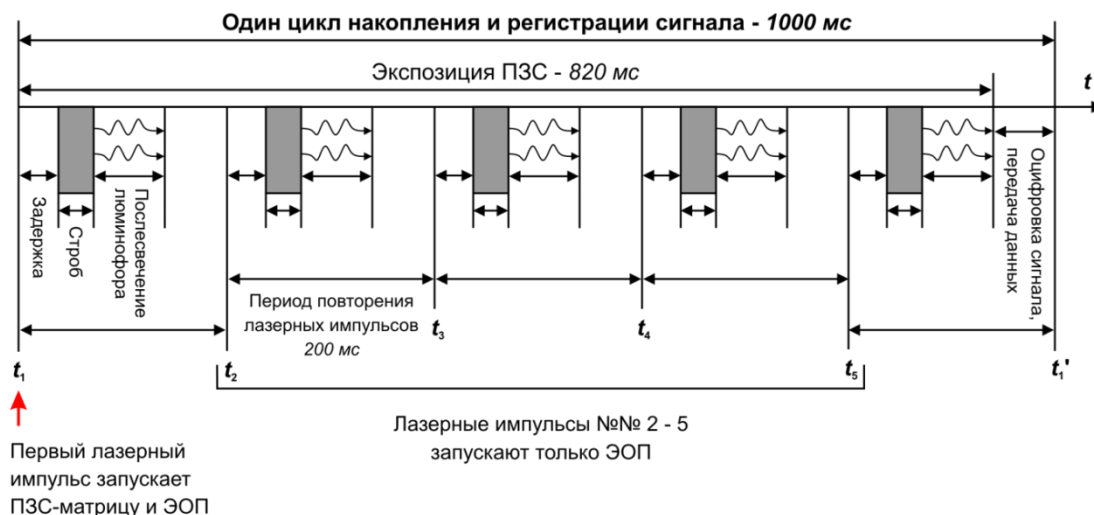


Рис. 3. Временная диаграмма режима накопления сигнала на ПЗС при многократном срабатывании ЭОП в течение экспозиции ПЗС (накопление от 5 импульсов при частоте следования 5 Гц).

Было создано ПО под названием “Программа для обработки спектральной информации в методе лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии Fast LIBS” (свидетельство №2012613634 от 9.01.2014), также работающее в среде LabVIEW. Программа осуществляет потоковую обработку спектральных данных (калибровка по длинам волн, выбор определенного диапазона для обработки, коррекция спектра в соответствии с относительной спектральной чувствительностью регистрирующей системы, вычет базовой линии по различным алгоритмам, поимпульсное нормирование аналитического сигнала на внутренний стандарт, удаление выбросов из серии измерений по критериям Диксона или Граббса, усреднение данных, расчет стандартного отклонения сигнала).

Описана процедура коррекции искажений при регистрации сигнала ЭОПом с помощью равномерного освещения ЭОП стабильным источником излучения – свинцовой лампой с полым катодом. Результат коррекции изображения при напряжении 600 В приведен на рисунке 4. Показано, что оптимально использовать как можно меньшее напряжение и увеличивать число накопленных импульсов. На практике прецизионность (*RSD*) конечного сигнала в спектре снижается за счет вертикального бинирования сигналов многих пикселей.

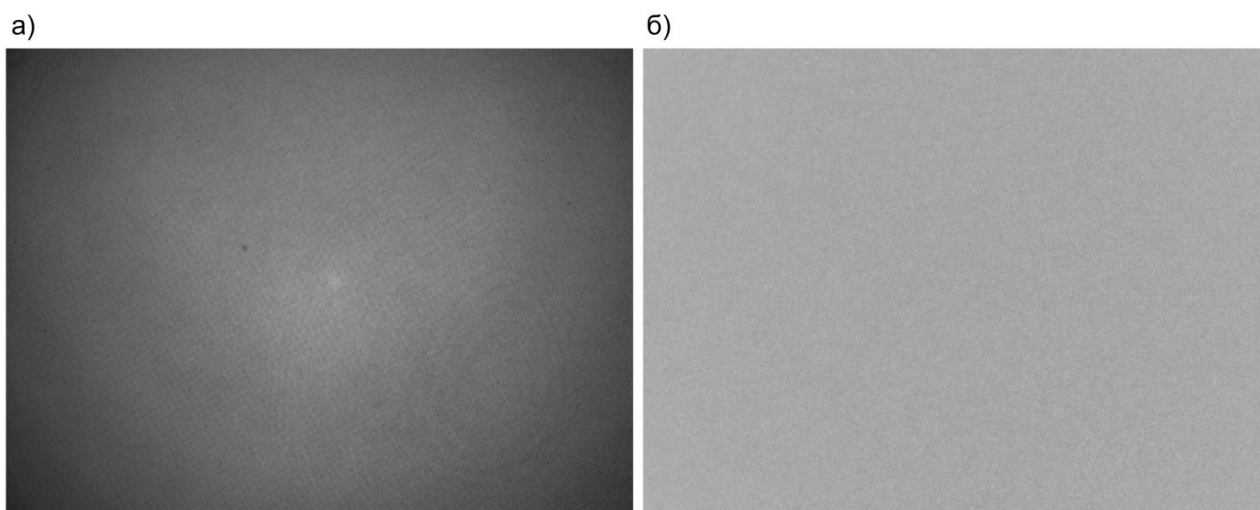


Рис. 4. а) Изображение, зарегистрированное при равномерном освещении поверхности ЭОП свинцовой лампой с полым катодом. б) То же изображение после коррекции на матрицу коэффициентов потерь (искажений).

При проведении калибровки спектрографа по длинам волн была определена величина обратной линейной дисперсии (*RLD*) в различных спектральных диапазонах, которая совпала с соответствующими теоретическими расчетами (рис. 5а). Была осуществлена калибровка регистрирующей системы (конденсор-спектрограф-детектор) по спектральной чувствительности с использованием калиброванных дейтериевой (Stellarnet SL3-Cal) и галоген-вольфрамовой (Stellarnet SL1-Cal) ламп (рис. 5б).

При проведении анализа сталей методом ЛИЭС использовались стандартные образцы состава низколегированных углеродистых сталей (13 шт.) различных производителей (ИСО, г. Екатеринбург – УГ112, УГ79, УГ88, УГ0и, УГ9и, УГ4к, УГ1е, РГ27, УНЛ4в; NIST, США –

SRM 663, 1264a; BAM, Германия – D 126-1, 181-1), 1 образец чугуна (ИСО, г. Екатеринбург – ЧГ1и) и 1 образец чистого железа (Sigma Aldrich), а также набор высоколегированных нержавеющей сталей (10 шт.; BCS, Великобритания – CRM 462, 461-1, 462-1, 463-1, 464-1, 465-1, 466-2, 468-1, 475; BAM, Германия – CRM 284-2).

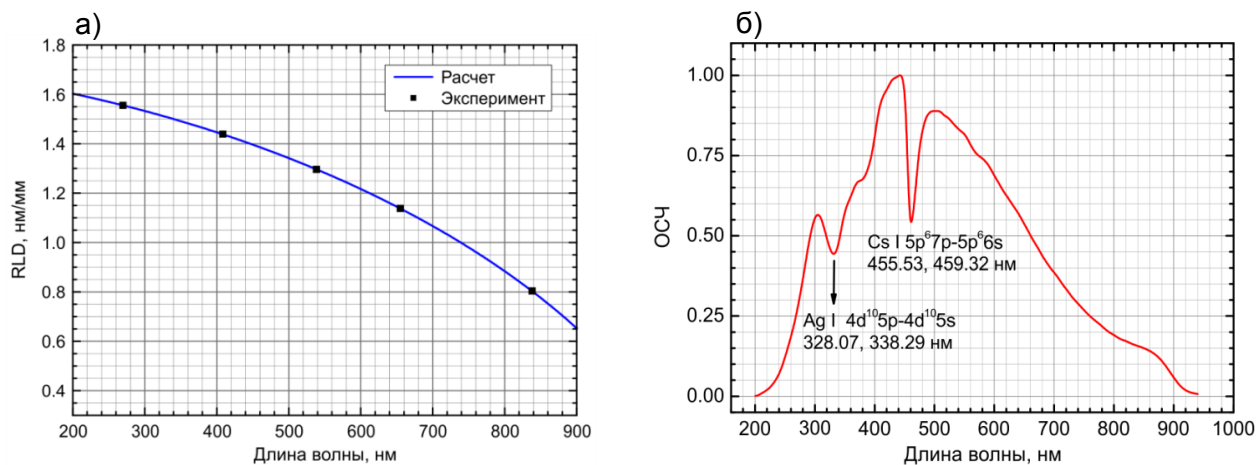


Рис. 5. а) Зависимость величины RLD от длины волны. б) Относительная спектральная чувствительность (ОСЧ) регистрирующей системы. Отмечены переходы металлов, предположительно входящих в состав фотокатода и обуславливающих провалы на кривой ОСЧ.

Третья глава посвящена обсуждению основных результатов, достигнутых в работе.

В **первом разделе главы 3** приведен вывод аналитического выражения для аппаратной функции спектрометра. Исходя из экспериментальных контуров линии Hg I 404.66 нм ртутной шариковой лампы была найдена аппаратная функция ЭОП (1) – сумма функции Лоренца L ($FWHM = w = 1/32 \text{ мм} * RLD$ в соответствии с пространственным разрешением ЭОП) и широкой треугольной функции ($FWHM = W \sim 0.98 \text{ мм} * RLD$, тангенс острого угла равнобедренного треугольника $k \sim 0.1 \text{ нм}^{-2}$):

$$f(x) = \left(\left(\frac{2w}{\pi((4.0 * (x - x_c)^2 + w^2))} \right) + k * (W - |x - x_c|) \right) * \frac{1}{(1 + k * W^2)}, \quad (1)$$

Во **втором разделе главы 3** описаны база данных и основные допущения, используемые при моделировании спектров лазерной плазмы. В СУБД MySQL была создана база данных по фундаментальным параметрам переходов, объединяющая данные баз NIST и Kurucz (77183 записи об энергетических уровнях 995 частиц от нейтральных атомов вплоть до 9 кратно заряженных ионов, 110 химических элементов от водорода до дармштадтия, около 490 000 линий в диапазоне 0.04 – 89000 нм с известными параметрами переходов). Штарковская ударная ширина и штарковское смещение при определенной электронной плотности, а также температура, при которой они были рассчитаны или измерены экспериментально, вносятся в базу из литературных данных. Основные допущения при моделировании спектров: 1) элементный состав плазмы совпадает с элементным составом образца; 2) введенная испаренная масса m полностью атомизуется; 3) наличие локального термодинамического равновесия (ЛТР) в плазме; 4) плазма стационарна и однородна по

составу и свойствам. Модель источника была достаточно простой – стержень длиной l , излучение в котором распространяется вдоль его оси. Введение атомизованной массы m (0.5 нг при всех расчетах) было необходимо для расчета объема плазмы V , длины оптического пути $l = V^{1/3}$ и абсолютных объемных концентраций частиц в плазме из уравнения электронейтральности для учета самопоглощения линий. Основными входными параметрами модели являлись, помимо величины m и состава образца, температура и электронная плотность плазмы (T , эВ; n_e , см⁻³), а также параметры спектрографа и детектора. Расчет распределений частиц по ионным состояниям проводился по уравнению Саха, по энергетическим уровням – в рамках статистики Больцмана. При расчетах контуров спектральных линий учитывались доплеровское и штарковское уширения (Гауссова и Лоренцева компоненты контура Фойгта, соответственно). Рассчитывались суммарные коэффициенты поглощения $k(\lambda)$ и испускания ε_λ для всех частиц. С учетом самопоглощения излучения в плазме выражение для интенсивности в спектрах (Вт/(с-р*мм²*мм)) выглядело следующим образом:

$$b(\lambda) = \frac{\varepsilon_\lambda}{k(\lambda)} (1 - e^{-k(\lambda)l}). \quad (2)$$

Проводилась свертка спектра аппаратным контуром:

$$S(\lambda) = \int \left(\int R(y)D(a-y)dy \right) f(x-a)da b(\lambda-x)dx, \quad (3)$$

где R – щелевая, D – дифракционная функции, а f – функция ЭОП (1).

В **третьем разделе главы 3** представлен алгоритм автоматической идентификации линий в спектрах. Основная идея состояла в подборе наилучших параметров возбуждения в лазерной плазме (T , n_e), при которых достигался максимум коэффициента корреляции r между модельным и экспериментальным спектром. Далее, с использованием рассчитанных для наилучших значений T и n_e пиковых интенсивностей линий $b_j(\lambda_{0,j})$ соотносили наблюдаемые пики со спектральными линиями с учетом их вклада ω_j в интегральную интенсивность пика (“слабые” линии исключали из рассмотрения по заданному пользователем пороговому значению α):

$$\begin{cases} \omega_j = b_j(\lambda_{0,j}) / \sum_j b_j(\lambda_{0,j}) \\ \lambda_{0,j} \in [\lambda_{min,i}; \lambda_{min,i+1}] \\ b_j(\lambda_{0,j}) / b_{max}(\lambda_{0,j}) > \alpha \end{cases} \quad (4)$$

Под пиком мы понимали участок спектра с наличием локального максимума между двумя соседними точками локального минимума (рис. ба). Алгоритмы моделирования и идентификации были разработаны на языке C++.

В **четвертом разделе главы 3** продемонстрировано применение алгоритмов моделирования спектров и идентификации линий на примере лазерной плазмы сталей.

Цветовая карта, отражающая меру корреляции $f = (1 + r)/(1 - r)$ модельных спектров с экспериментальным (з. 4 мкс, строб 0.25 мкс) в диапазоне 265.45 – 276.33 нм для образца стали УГ112 в координатах $\lg(n_e) - T$ изображена на рисунке 6б. Модельные и экспериментальные спектры для образцов УГ112 и CRM 475 при з. 4 мкс (строб 0.25 мкс) приведены на рис. 7.

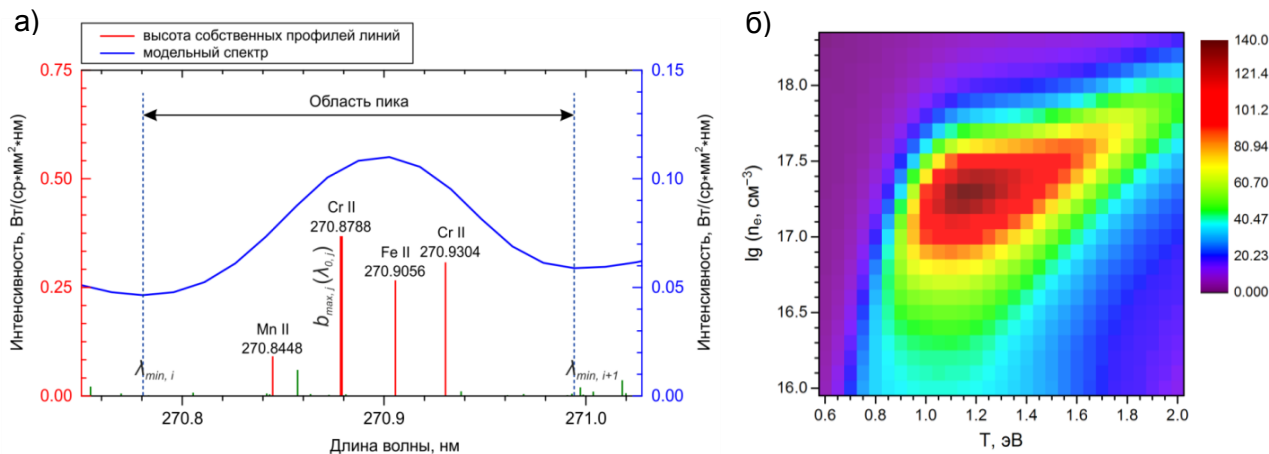


Рис. 6. а) Идентифицированные линии при $\alpha = 0.2$ для пика с $\lambda_{\max} = 270.90$ нм в спектре стали CRM 475 ($T = 1.05$ эВ, $\lg(n_e, \text{см}^{-3}) = 17.3$, $l = 0.295$ мм). б) Зависимость меры корреляции f ($\lg(n_e)$, T) модельных спектров с экспериментальным (з. 4 мкс, строб 0.25 мкс) для образца УГ112.

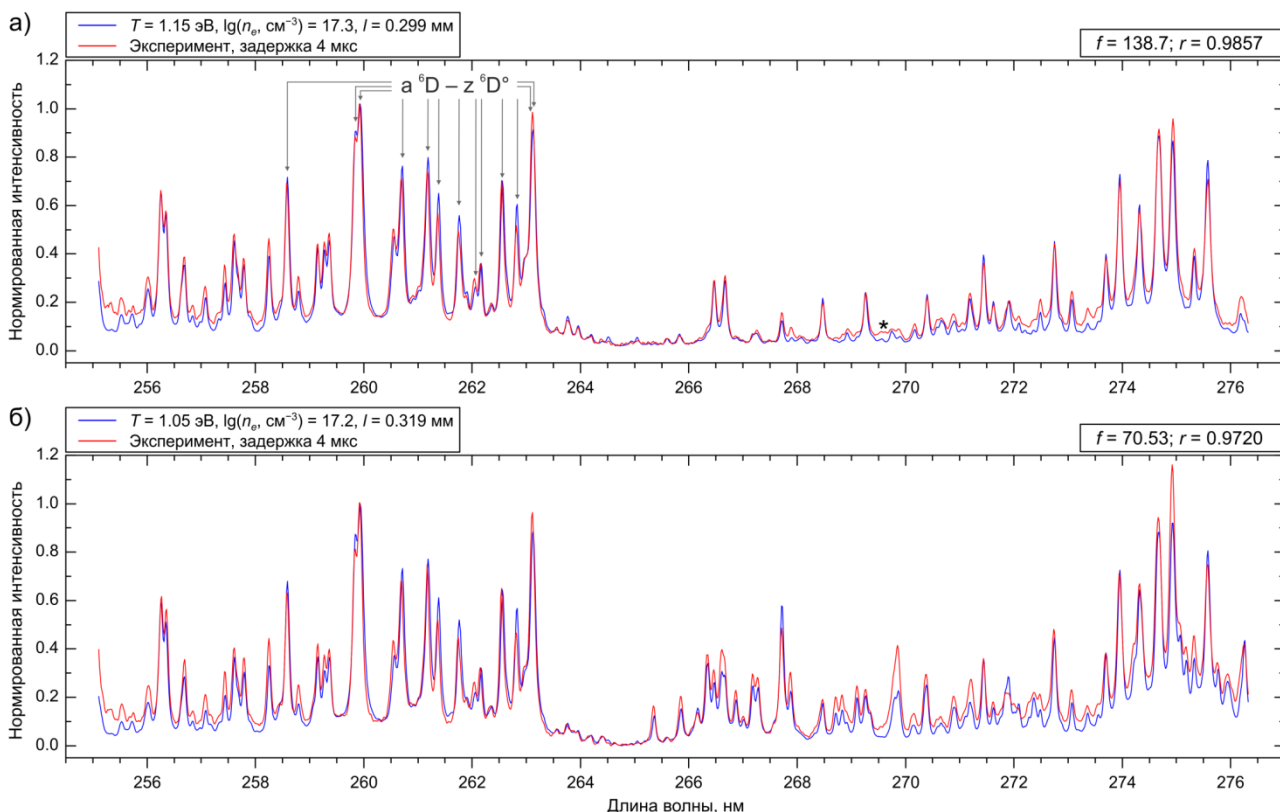


Рис. 7. Модельные и экспериментальные (з. 4 мкс, строб 0.25 мкс) спектры образцов сталей УГ112 (а) и CRM 475 (б), нормированные на линию Fe II 259.94 нм.

В случае низколегированной стали спектр сформирован, в основном, линиями 2 элементов – Fe и Mn, а высоколегированной – уже 3 элементов – Fe, Cr и Mn. Так как влияние пространственной неоднородности параметров реальной плазмы сказывается сильнее на

соотношениях линий между разными элементами, чем на соотношениях линий внутри одного элемента, из-за разных потенциалов ионизации соответствующих атомов и структуры энергетических уровней частиц, то для CRM 475 расхождения модельного и экспериментального спектра больше, чем для УГ112.

Мы сопоставили наилучшие модельные значения T и n_e , при которых достигался максимум f , с экспериментальными, определенными из пространственно интегрированных спектров плазмы образца УГ112 по линиям железа в диапазоне 400 нм (T), и по штарковскому уширению линий Fe I 538.3 нм и H 656.3 нм (n_e) для различных времен задержки после лазерного импульса (рис. 8а, б). Временная ширина “окна” регистрации (длительность строба) была фиксирована и равна 0.25 мкс.

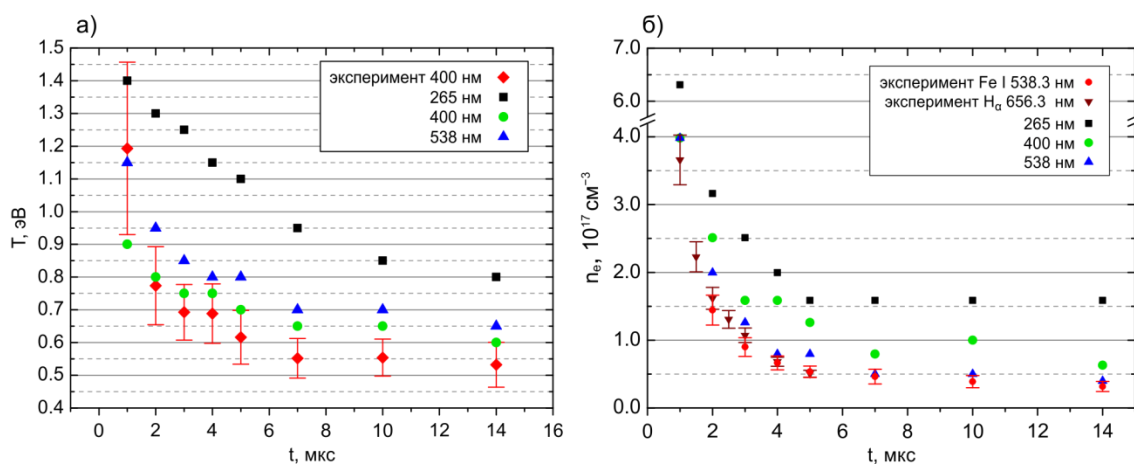


Рис. 8. Сопоставление наилучших модельных температур (а) и электронных плотностей (б) с экспериментальными значениями, рассчитанными по линиям железа в области 400 нм (T), и по линиям Fe I 538.3 нм и H 656.3 нм (n_e) для разных времен задержки в трех различных диапазонах.

Основными причинами расхождений наилучших модельных параметров в разных спектральных диапазонах между собой и с экспериментальными значениями являются:

- 1) Неоднородность плазмы по температуре и электронной плотности;
- 2) Малые штарковские ширины линий по сравнению с аппаратной функцией;
- 3) Фиксированная атомизованная масса вещества m (0.5 нг) при моделировании.

В результате вклад «холодной» и «горячей» частей плазмы в пространственно интегрированные экспериментальные спектры может быть различен для разных времен наблюдения после лазерного импульса, и получить точное совпадение экспериментальных и модельных спектров с использованием одной T и n_e для описания плазмы при моделировании не представляется возможным. Корреляция спектров в УФ области была хуже, чем в видимой, так как в видимом диапазоне спектр формируют, в основном, атомные линии, а в УФ – как атомные, так и ионные, а атомы и ионы имеют сильно различающиеся профили распределения концентраций в реальной плазме.

Результаты автоматической идентификации линий в трех спектральных диапазонах в спектрах низко- и высоколегированных сталей приведены в табл. 3.

Таблица 3. Наилучшие модельные условия возбуждения при корреляции спектров сталей УГ112 и CRM 475 при задержке регистрации 4 мкс и число идентифицированных линий при $\alpha = 0.2$.

Спектральный диапазон	УГ112						CRM 475					
	T	$\lg(n_e)$	$3s / \max$	k	m	n	T	$\lg(n_e)$	$3s / \max$	k	m	n
255.1 – 276.3	1.15	17.3	0.009	3520	84	185	1.05	17.2	0.004	4110	102	217
392.6 – 412.2	0.75	17.2	0.005	1730	77	131	0.7	17.1	0.007	1960	78	147
529.3 – 546.9	0.8	16.9	0.003	1270	52	74	0.8	16.9	0.003	1360	52	80

$3s/\max$ – уровень шумов в экспериментальном спектре относительно максимальной интенсивности для исключения малоинтенсивных пиков из идентификации, k – число линий, вовлеченных в процедуру конволюции, m – число идентифицированных пиков, n – число отнесенных к пикам линий

В **пятом разделе главы 3** описан количественный анализ низколегированных сталей методом ЛИЭС. В большинстве случаев используемая энергия в импульсе лазерного излучения составляла 60 мДж/имп., излучение фокусировалось под поверхность образца на 6 мм, диаметр пятна составлял ~ 0.3 мм. С помощью моделирования было показано, что из наиболее интенсивных линий углерода в диапазоне 200 – 900 нм C I 247.856 нм и C I 833.51 нм только последняя может использоваться для определения элемента в низколегированных сталях на воздухе. Линии C I 247.856 нм и Fe II 247.857 нм не могут быть разрешены вне зависимости от используемой аппаратуры, а интенсивность линии Fe II в 70 раз превосходит интенсивность линии C I при $c(C) = 0.4$ масс.% в условиях наилучшей корреляции модельных и экспериментального спектров ($T = 1.1$ эВ, $n_e = 4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$).

Линия C I 833.51 нм из-за высокой энергии верхнего уровня (9.17 эВ) проявлялась в плазме только на ранних временах после лазерного импульса, была подвержена сильному штарковскому сдвигу в красную область (~ 0.3 нм), сильно уширена ($w_{St} \sim 0.65$ нм) и перекрывалась с линиями железа Fe I 833.192 и Fe I 833.940 нм (рис. 9). В двухимпульсном варианте ЛИЭС наблюдалось улучшение соотношения сигнал/шум по сравнению с одноимпульсным (рис. 9б).

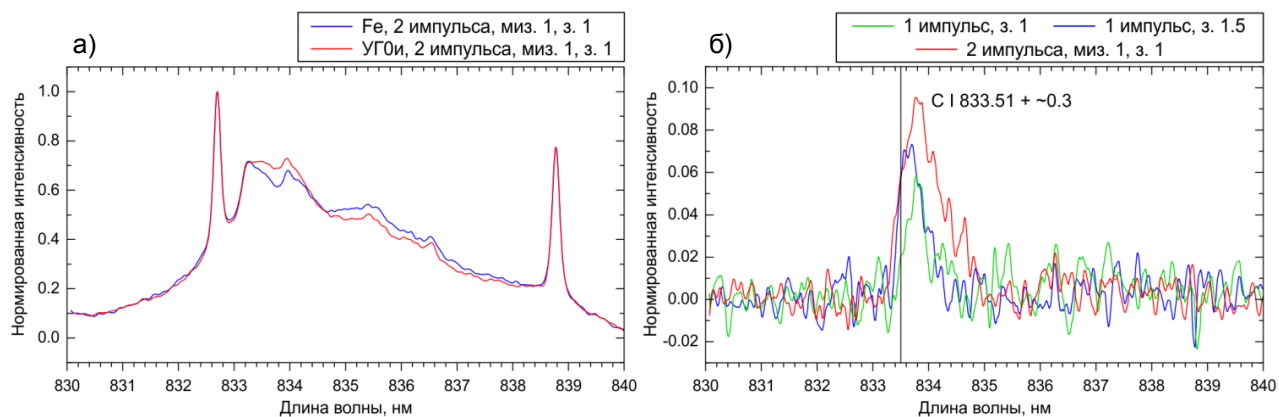


Рис. 9. а) Спектры стали УГОи и чистого железа, нормированные на интенсивность линии Fe I 832.706 нм (строб 0.5 мкс, задержки указаны в мкс). б) Разность спектров УГОи (1.33 масс.% C) и железа с коррекцией базовой линии. Вертикальная линия показывает положение линии углерода без учета штарковского смещения.

Мы провели оптимизацию временных условий испарения и регистрации сигнала по соотношению сигнал/шум (выбрали межимпульсную задержку миз. = 1.5 мкс и з. после второго импульса 0.5 мкс, строб 1 мкс). При моделировании спектров стали УГОи для разных ширин входной щели при прочих равных условиях было замечено, что пиковая интенсивность мешающих линий железа спадает с увеличением ширины щели быстрее, чем линии углерода (рис. 10а). Это достигается за счет в ~3 раза большей штарковской ширины линии C I 833.51 нм по сравнению с этим параметром для линий железа. То есть, в данном случае увеличение ширины щели “выравнивает” сигналы железа и углерода по интенсивности в приведенном спектральном диапазоне, делая данные более пригодными для использования в многомерных градуировочных моделях. Также при этом увеличивается общее количество излучения, попадающее в спектрограф, что позволяет понизить напряжение на МКП при регистрации сигнала и уменьшить инструментальные шумы (до 4 раз при переходе от щели 25 мкм к 500 мкм (рис. 10б)).

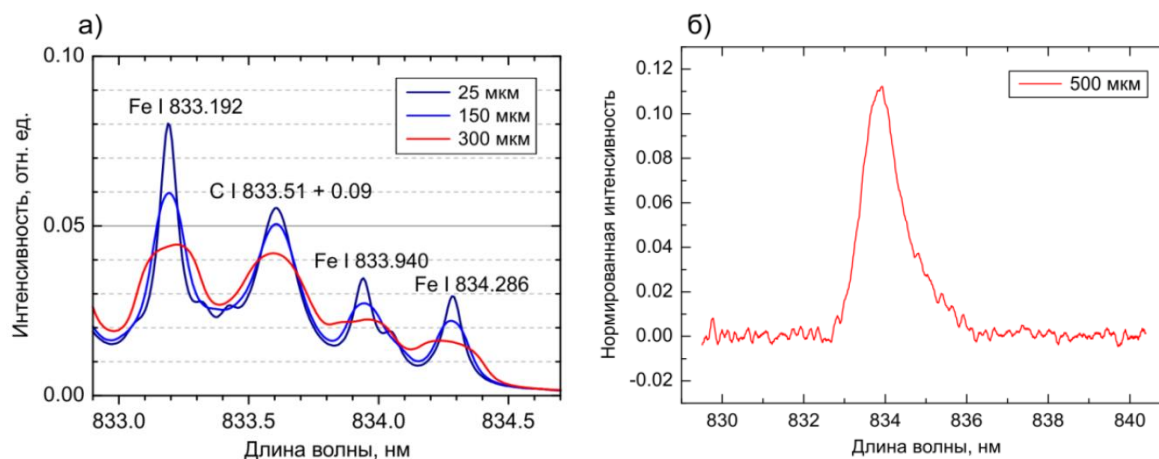


Рис. 10. а) Модельные спектры стали УГОи (концентрация углерода увеличена в 3 раза) при $n_e = 6.3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $T = 0.9 \text{ эВ}$ для разных ширин входной щели спектрографа. б) Сигнал линии C I 833.5 нм при оптимальных временных параметрах (миз.=1.5 мкс, з.=0.5 мкс, строб 1 мкс) при ширине входной щели спектрографа 500 мкм.

При ширине щели 500 мкм неопределенность предсказания концентрации углерода (отклонение, рассчитанное в программе Unscrambler X) в неизвестных образцах рельс при использовании МГК-регрессии снизилась, в среднем, в 2-3 раза по сравнению со щелью 25 мкм (табл. 4). Также улучшилась сходимостъ предсказанной концентрации с результатом независимого анализа (сжигание в индукционной печи).

Таблица 4. Результаты определения содержания углерода в неизвестных образцах рельсовых сталей.

Образец	Ширина щели				ELTRA CS-800, масс.% $\pm \delta$ ($p = 0.90, n = 3$)
	25 мкм		500 мкм		
	Найдено C, масс.%	Отклонение ¹ , масс.%	Найдено C, масс.%	Отклонение, масс.%	
r0	0.61	0.14	0.77	0.05	0.810 \pm 0.005
r10	0.65	0.14	0.80	0.05	
r12	0.63	0.11	0.87	0.06	

При выборе аналитических линий для определения Al, Si, Ti, V, Cr, Mn мы следовали двум простым критериям: 1) Линия должна быть максимально изолирована от линий основы – железа. 2) Отношение сигнал/шум должно быть не менее 50 на уровне среднего содержания компонентов в рельсовых сталях без существенного самопоглощения линий.

При проведении измерений использовался одноимпульсный вариант ЛИЭС. Проводилась оптимизация временных условий регистрации аналитического сигнала по соотношениям сигнал/фон и сигнал/шум в спектрах. Наилучшие условия и линии представлены в табл. 5, а метрологические характеристики полученных градуировочных моделей представлены в таблице 6.

Таблица 5. Аналитические линии, линии внутреннего стандарта и временные условия регистрации сигнала для определения элементов в низколегированных сталях.

Аналитическая линия			Линия внутреннего стандарта			Задержка, мкс	Строб, мкс	Накопление сигнала, имп.
λ , нм	E_{low} , эВ	E_{up} , эВ	λ , нм	E_{low} , эВ	E_{up} , эВ			
V I 437.92	0.301	3.131	–	–	–	7.0	5.0	1
Al I 396.15	0.014	3.143	Fe I 392.29	0.052	3.211	5.0	5.0	5
Mn I 404.14	2.114	5.182	Fe I 395.67	2.693	5.825	5.0	5.0	5
Cr II 455.87	4.073	6.792	Fe II 450.83	2.856	5.605	2.0	3.0	5
Ti II 457.20	1.572	4.283						5
Si I 288.16	0.781	5.082	Fe I 284.56	0.958	5.314	8.0	3.0	5

Таблица 6. Метрологические характеристики градуировочных зависимостей для определения Mn, Cr, Si, C, Al, Ti, V в низколегированных сталях.

Элемент	m	Модель	Диапазон концентраций масс. %	n_0	R^2	$MRSD$ %	$RMSEC$ масс. %	$NRMSEC$ %	$BIASC$ масс. %	LOD масс. %
Mn	14	лин.	0.208 - 1.817	40	0.9966	0.7	0.046	4.9	0.008	0.006
Cr	12	лин.	0.023 - 1.82	40	0.9986	1.5	0.015	2.3	0.0007	0.015
Si	8	эксп.	0.067 - 0.60	20	0.9993	1.1	0.011	4.0	-0.003	0.0017
C	14	МГК	0.186 - 1.33	20	0.981	–	0.046	7.4	0	0.06
			10^{-4} * масс. %				10^{-4} * масс. %		10^{-4} * масс. %	10^{-4} * масс. %
Al	8	эксп.	80 - 2400	40	0.9962	1.5	26	3.6	6.6	12
Ti	5	лин.	44 - 1300	40	0.9985	4.1	39	6.1	0.2	36
V	5	лин.	87 - 2150	50	0.9962	1.2	44	5.7	4.6	6

R^2 – коэффициент детерминации градуировочной зависимости, $RMSEC$ – среднеквадратичная ошибка предсказания модели при обучении, $NRMSEC = RMSEC/\bar{c}$, $MRSD$ – усредненное по всем образцам относительное стандартное отклонение для среднего значения сигнала, $BIASC$ – смещение среднего значения предсказанной концентрации относительно паспортной

При построении градуировочных зависимостей методом взвешенных наименьших квадратов (МВНК) использовалась пиковая интенсивность сигналов. Из серии измерений удаляли выбросы по критерию Граббса, после чего усредняли результаты и рассчитывали неопределенность среднего значения. Предел обнаружения (LOD) рассчитывали по формуле

$LOD = y^{-1}(3 * SD_{min}/\sqrt{n_0} + y(0))$, где y – градуировочная функция, а SD_{min} – стандартное отклонение среднего значения сигнала чистого железа. Для алюминия и, в особенности, для кремния, наблюдалось самопоглощение спектральных линий в рабочем диапазоне концентраций.

Полученные результаты анализа образцов рельс методом ЛИЭС показали хорошую сходимость с данными независимого анализа методом рентгеновской флуоресценции по Mn и Cr (табл. 7). Определение легкого элемента (Si) последним методом нельзя считать правильным из-за больших неопределенностей и низкой чувствительности. Определенное методом ЛИЭС содержание Al можно считать достаточно надежным, так как оно в несколько раз превосходило значение LOD , в то время как на данном уровне содержания этот элемент оказался недоступен для определения методом РФА.

Таблица 7. Результаты определения элементов в образцах рельс методами ЛИЭС и рентгеновской флуоресценции.

Образец	Элемент	n_0	ЛИЭС				РФА ¹					
			с, масс.%	$\pm\delta_1$ ($p=0.95$)	$\pm\delta_2$ ($p=0.95$)	ε_1 , %	ε_2 , %	с, масс.%	$\pm\delta_1$ ($p = 0.95$, $f = 5$)	$\pm\delta$	ε_1 , %	ε , %
r14	Mn	40	0.89	0.019	0.018	2.1	2.1	0.89	0.01	0.03	1.0	3.3
r14	Cr	40	0.043	0.011	0.012	26	28	0.040	0.005	0.008	12	20
r11	Si	20	0.277	0.009	0.011	3.2	4.0	0.38	0.03	0.08	7	21
r14	Al	40	0.0074	0.0006	0.0024	8	32	<LOD				

¹“Niton XL3” (Thermo Scientific), n_0 – число параллельных ЛИЭС измерений, δ_1 , δ_2 – доверительные интервалы, рассчитанные для среднего из параллельных измерений и из градуировочной зависимости, δ – неопределенность прибора для РФА, ε – относительные неопределенности

Была продемонстрирована возможность локального анализа на примере определения марганца и алюминия в рельсовом сварном шве вдоль его продольного разреза (рис. 11).

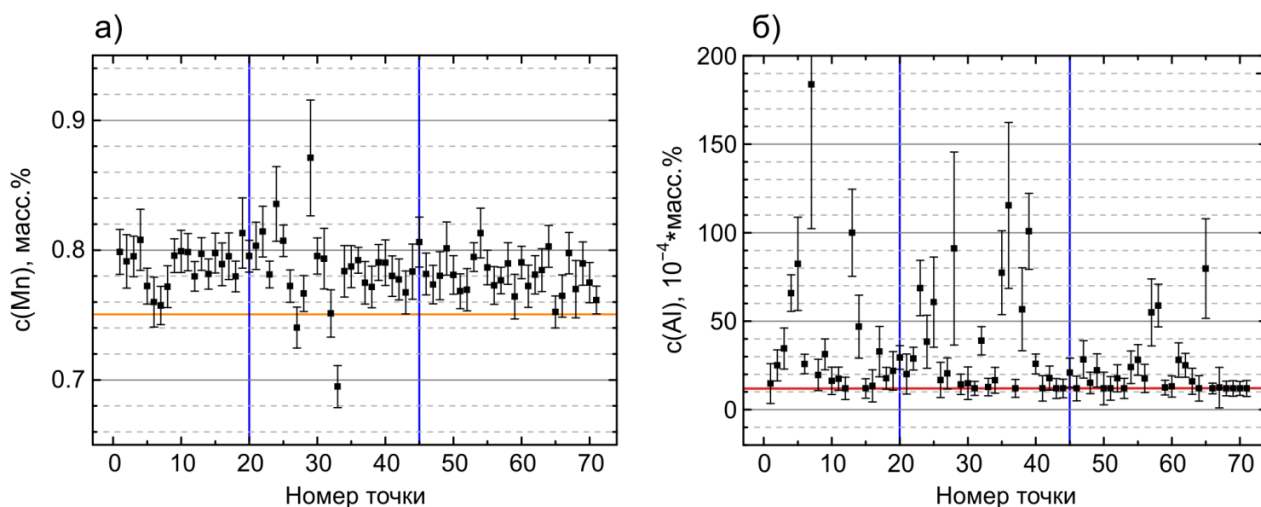


Рис. 11. Результаты определения марганца (а) и алюминия (б) в сварном рельсовом шве (в центре синими линиями отмечена область шва). Оранжевой линией отмечено минимально допустимое содержание Mn в рельсовой стали по ГОСТ 51685 – 2000, красной линией отмечен полученный нами предел обнаружения Al при определении методом ЛИЭС.

В **шестом разделе главы 3** проведено сравнение одномерных и многомерных градуировочных моделей при анализе высоколегированных нержавеющей сталей методом ЛИЭС. При высоких содержаниях легирующих добавок доминирующим мешающим фактором становятся спектральные помехи, поскольку никель и, особенно, хром имеют практически такой же богатый эмиссионный спектр, как и железо. В частности, согласно моделированию, линия Si I 288.16 нм перекрывается с линиями хрома при различных температурах возбуждения в плазме (для образца стали CRM 475, 0.21 масс.% Si, $n_e = 1.6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\Delta\lambda \approx 0.06 \text{ нм}$): при $T = 1 \text{ эВ}$ – с ионными линиями Cr II 288.086, 288.186 и 288.192 нм и Fe II 288.076 нм, при $T = 0.8 \text{ эВ}$ – с ионными Cr II 288.086 и 288.192 нм, Fe II 288.076 нм и атомной линией Cr I 288.113 нм, при $T = 0.6 \text{ эВ}$ – с атомными линиями хрома Cr I 288.113 и 288.196 нм. Таким образом, подобрать условия в плазме, при которых линия кремния изолирована, практически невозможно. Спектральных помех в области линии Si I 212.41 нм значительно меньше, основная мешающая линия – Ni I 212.481 нм. Второй проблемой при анализе высоколегированных сталей является вариация концентрации железа до 1.5 раз, и его нельзя использовать в качестве внутреннего стандарта, если неизвестно его содержание в стали. Поэтому правильность и воспроизводимость могут быть хуже, чем при анализе низколегированных сталей.

Метрологические характеристики при построении одномерных градуировочных зависимостей с использованием МВНК по линиям Mn I 404.14, Cr I 401.247, Ni I 349.296 с Fe I 349.057 в качестве внутреннего стандарта и Si I 212.41 представлены в табл. 8, где также приведены значения коэффициента детерминации между предсказанными и паспортными значениями концентраций элементов (R_I^2). Образец С8 с максимальным содержанием кремния был исключен из градуировочного набора для кремния из-за сильного самопоглощения линии Si I 212.41 нм.

Таблица 8. Метрологические характеристики при определении элементов в высоколегированных сталях по выбранным линиям с использованием одномерных градуировочных зависимостей.

Элемент	m	Диапазон, масс.%	n_0	$MRSD, \%$	R_I^2	$RMSEC, \text{ масс.}\%$	$rRMSEC, \%$	$BIASC, \text{ масс.}\%$	$LOD, \text{ масс.}\%$
Mn	10	0.686 - 1.745	25	1.7	0.989	0.042	5.0	0.009	0.05
Cr	10	11.888 - 25.39	25	1.9	0.994	0.298	1.8	0.034	0.8
Ni	10	5.66 - 20.05	25	0.6	0.994	0.306	3.2	-0.008	0.35
Si	9	0.21 - 0.57	25	4.7	0.948	0.027	6.3	0.005	0.04

$$MRSD = \sum_{i=1}^m SD_i / (m\sqrt{n_0}) * 100\%; \quad rRMSEC = \sqrt{1/m \sum_{i=1}^m ((c_i - \hat{c}_i)/\hat{c}_i)^2}; \quad BIASC = \sum_m (c_i - \hat{c}_i)/m$$

В случае никеля нормирование на внутренний стандарт улучшало результаты, так как аналитическая линия была подвержена самопоглощению, а концентрация железа и интенсивность его линии снижались с ростом концентрации никеля.

Поскольку в случае высоколегированных сталей для некоторых элементов (например, Si) невозможно полностью избавиться от межэлементных влияний с

помощью временной селекции сигналов, использование многомерных градуировочных моделей для решения данной проблемы выглядит перспективным. Предобработка данных для Ni, Mn и Cr была минимальной (вычет базовой линии как минимального значения интенсивности в регистрируемом за 1 измерение полном диапазоне (~20 нм), удаление выбросов, усреднение спектров, выбор диапазона для построения модели). Для данных по кремнию в области 212 нм дополнительно вычиталась линейная базовая линия в выбранном спектральном диапазоне. Для выбора оптимального числа ГК мы анализировали вклад векторов счетов для каждой ГК в модель при разложении данных, графики объясненной дисперсия остатков при обучении, среднеквадратичную ошибку предсказания при кросс-валидации с применением критерия Фишера и графики нагрузок.

При определении никеля образец С5 не включался в модель, так как для него наблюдалось самопоглощение линий в диапазоне 355 нм. Параметры стабильных многомерных градуировочных моделей представлены в таблице 9. Для марганца наблюдается улучшение правильности предсказания почти в 2 раза по сравнению с одномерными градуировочными зависимостями, для никеля – в 1.5 (для ПЛС2).

Таблица 9. Характеристики входных данных (k – число точек в спектре) и предсказательной способности многомерных градуировочных моделей.

	Спектральный диапазон	m	k	Число ГК	R_l^2	$RMSECV$, масс. %	$rRMSECV$, %	$BIASCV$, масс. %
Mn	402.8–404.25	10	104	4 (МГК)	0.991	0.037	2.8	-0.003
Si	212.0–212.7	8	44	4 (МГК)	0.976	0.021	6.2	-0.008
Cr	398.8 - 404.3	10	392	4 (МГК)	0.978	0.56	3.6	-0.048
Ni	344.9–365.2	9	1390	4 (МГК)	0.991	0.28	3.3	-0.018
Ni	344.9–365.2	9	1390	3 (ПЛС1)	0.989	0.28	3.1	-0.044
Ni	344.9–365.2	9	1390	3 (ПЛС2)	0.994	0.18	2.1	-0.0002

ВЫВОДЫ

1) Разработанный аппаратно-программный комплекс со стробируемой электронно-оптической камерой позволяет проводить спектральные измерения в диапазоне 205 – 920 нм и диагностику лазерно-индуцированной плазмы на воздухе с временным разрешением до 10 нс, а также может объединяться в единый измерительный комплекс с LabVIEW-совместимыми устройствами. Выявлено, что использование оптоволоконной шайбы для переноса изображения с люминофора ЭОП на ПЗС с уменьшением вызывает потери оптического сигнала на краях в 3-4 раза, поэтому использование шайб с коэффициентом переноса 1:1 предпочтительнее. При напряжении на МКП 750 В, накоплении сигнала на ПЗС от 10 импульсов (срабатываний ЭОП) и бинировании сигнала от 100 пикселей достигается значение RSD для единичного измерения 0.7 %. Ключевыми

характеристиками комплекса являются: возможность аппаратного улучшения соотношения сигнал/шум за счет накопления сигнала на ПЗС-матрице от многих лазерных импульсов, визуализация спектра в режиме реального времени, предварительная обработка серий спектральных данных для автоматизации количественного анализа.

2) Экспериментально измерены и рассчитаны аппаратные контуры линий при варьировании ширины входной щели с учетом геометрической конфигурации спектрометра, ширины входной щели, плотности штрихов дифракционной решетки, размера канала МКП и пикселя камеры. Получено полное совпадение экспериментальных и расчетных контуров для щелей 25, 50 и 100 мкм. Установлено, что спектральное разрешение регистрирующей системы при минимально доступной ширине щели 25 мкм ($R \sim 7000$ при 400 нм) лимитируется пространственным разрешением усилителя яркости.

3) Варьирование температуры возбуждения и электронной плотности при фиксировании атомизованной массы при термодинамическом моделировании спектров гомогенной стационарной лазерной плазмы известного элементного состава позволяет достичь хорошего совпадения (коэффициент корреляции $\sim 0.92 - 0.98$) модельных и экспериментальных пространственно интегрированных спектров сталей, зарегистрированных в узком временном интервале (0.25 мкс). Наблюдаемые расхождения, прежде всего, связаны с неоднородностью лазерной плазмы и различным вкладом излучения «горячей» и «холодной» частей плазмы в пространственно интегрированный спектр. Для учета неоднородностей плазмы необходимо усложнение модели источника. Существенным затруднением при моделировании является отсутствие данных о штарковских параметрах большинства линий, и приходится ограничиваться собственной оценкой их значений.

4) Алгоритм автоматической идентификации наблюдаемых пиков позволяет учитывать вклад различных эмиссионных линий в интегральную интенсивность пиков без предварительной диагностики лазерной плазмы. Это позволяет провести оценку пригодности той или иной линии для анализа конкретного объекта, в том числе углеродистых низколегированных и высоколегированных нержавеющей сталей. В автоматическом режиме было идентифицировано абсолютное большинство наблюдаемых пиков в спектрах низколегированных и высоколегированных сталей, зарегистрированных в 3-х диапазонах.

5) При помощи термодинамического моделирования доказана невозможность использования линии C I 247.856 нм для определения углерода в низколегированных углеродистых сталях из-за перекрытия с линией Fe II 247.857 нм. Предложенная для определения углерода в сталях на воздухе линия C I 833.51 нм из-за эффекта Штарка перекрывается с линиями Fe I 833.192 нм, Fe I 833.940 нм. Однако штарковская ширина линий железа в несколько раз меньше, что позволяет улучшить соотношение пиковых сигналов углерода и железа при увеличении ширины входной щели спектрографа. Более

того, при увеличении ширины щели увеличивается количество излучения, попадающего в спектрограф, и улучшается соотношение сигнал/инструментальный шум (до 4 раз). При максимально доступной ширине щели (500 мкм) улучшилась правильность предсказания содержания углерода: *RMSECV* снизилась до 0.08 масс. % (в 2 раза по сравнению с 25 мкм).

6) Предложены способы определения Al, Si, Ti, V, Cr, Mn в низколегированных (рельсовых) сталях методом ЛИЭС. Для определения элементов выбраны аналитические линии Al I 396.15, Si I 288.16 нм, Ti II 457.20, V I 437.92, Cr II 455.87, Mn I 404.14. При использовании линий железа в качестве внутреннего стандарта среднее относительное стандартное отклонение для среднего значения сигнала при 20 – 50 параллельных измерениях составило 0.7 – 1.5 % (для Ti – 4 %). Правильность определения варьировалась в пределах 2 – 6 %. Достигнутые метрологические характеристики удовлетворяют требованиям ГОСТ 18895-97, предъявляемым при спектральном анализе сталей. Достигнута сходимость результатов определения Mn и Cr в неизвестных образцах рельс методом ЛИЭС с результатами независимого анализа методом рентгеновской флуоресценции.

7) Апробированы 2 подхода для определения основных компонентов (Si, Cr, Mn, Ni) в высоколегированных сталях: одномерные классические и многомерные градуировочные модели. В случае изолированных сигналов простые одномерные модели приводят к неопределенности предсказания концентраций (*RMSEC*), сопоставимой с результатами многомерных моделей, построенных при перекрывающихся сигналах. Многомерные модели позволяют добиться улучшения правильности, если в используемом диапазоне присутствует большое количество (>10) интенсивных линий определяемого элемента.

Список цитируемой литературы:

1. Maurice, S. ChemCam activities and discoveries during the nominal mission of the Mars Science Laboratory in Gale crater, Mars / S.Maurice et.al. // J. Anal. At. Spectrom. - 2016. – V.31, P.863.

2. Gaft, M. Industrial Online Raw Materials Analyzer Based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy / M.Gaft, L.Nagli, Y.Groisman, A.Barishnikov // Appl. Spectrosc. - 2014. - V.68, No.9, P.1004.

3. Sturm, V. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for 24/7 Automatic Liquid Slag Analysis at a Steel Works / V.Sturm, R.Fleige, M.de Kanter, R.Leitner, K.Pilz, D.Fischer, G.Hubmer, R.Noll // Anal. Chem. - 2014. - V.86, P.9687.

4. Noll, R. Laser-induced breakdown spectroscopy – From research to industry, new frontiers for process control / R.Noll, V.Sturm, Ü.Aydin, D.Eilers, C.Gehlen, M.Höhne, A.Lamott, J.Makowe, J.Vrenegor // Spectrochim. Acta Part B. - 2008. - V.63, P.1159.

5. Balzer, H. Systematic line selection for online coating thickness measurements of galvanised sheet steel using LIBS / H.Balzer, S.Hölter, V.Sturm, R.Noll // *Anal. Bioanal. Chem.* - 2006. - V.385, P.234.

6. Noll, R. Concept and operating performance of inspection machines for industrial use based on laser-induced breakdown spectroscopy / R.Noll, I.Mönch, O.Klein, A.Lamott // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2005. - V.60, P. 1070.

7. Merk, S. Increased identification rate of scrap metal using Laser Induced Breakdown Spectroscopy Echelle spectra / S.Merk, C.Scholz, S.Florek, D.Mory // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2015. - V.112, P.10.

8. Scharun, M. Laser-induced breakdown spectroscopy with multi-kHz fibre laser for mobile metal analysis tasks – A comparison of different analysis methods and with a mobile spark-discharge optical emission spectroscopy apparatus / M.Scharun, C.Fricke Begemann, R.Noll // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2013. - V.87, P.198.

9. Hahn, D.W. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields / D.W.Hahn, N.Omenetto // *Appl. Spectrosc.* - 2012. - V.66, P.347.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Labutin T.A., Zaytsev S.M., Popov A.M. Automatic Identification of Emission Lines in Laser-Induced Plasma by Correlation of Model and Experimental Spectra // *Anal. Chem.* 2013. V.85, No.4, P.1985 – 1990.

2. Labutin T.A., Zaytsev S.M., Popov A.M., Seliverstova I.V., Bozhenko S.E., Zorov N.B. Comparison of the thermodynamic and correlation criteria for internal standard selection in Laser-Induced Breakdown Spectrometry // *Spectrochim. Acta Part B.* 2013. V.87. P.57 – 64.

3. Zaytsev S.M., Popov A.M., Chernykh E.V., Voronina R.D., Zorov N.B., Labutin T.A. Comparison of single- and multivariate calibration for determination of Si, Mn, Cr and Ni in high-alloyed stainless steels by Laser-Induced Breakdown Spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2014. V.29. No.8. P.1417 – 1424.

4. Zaytsev S.M., Popov A.M., Zorov N.B., Labutin T.A. Measurement system for high-sensitivity LIBS analysis using ICCD camera in LabVIEW environment // *J. Instrum.* 2014. V.9. P.P06010 – 18.

5. Labutin T.A., Zaytsev S.M., Popov A.M., Zorov N.B. Carbon determination in carbon-manganese steels under atmospheric conditions by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // *Opt. Express.* 2014. V.22. No.19. P.22382 – 22387.

6. Zaytsev S.M., Popov A.M., Zorov N.B., Labutin T.A. Comments on "Sensitive analysis of carbon, chromium and silicon in steel using picosecond laser induced low pressure helium plasma" // *Spectrochim. Acta Part B.* 2016. V.118. P.37 – 39.

7. Лабутин Т.А., Попов А.М., Зайцев С.М., Рукосуева Е.А., Зоров Н.Б. Лазерно-искровой эмиссионный спектрометр с оптоакустическим датчиком // Патент на полезную модель № 142197, дата приоритета 11 сентября 2013 г.

8. Зайцев С.М. Vision LIBS // Свидетельство о регистрации прав на программное обеспечение № 2012613634 от 18 апреля 2012 г.

9. Зайцев С.М., Попов А.М., Лабутин Т.А. Программа для обработки спектральной информации в методе лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии Fast LIBS // Свидетельство о регистрации прав на программное обеспечение № 2014610164 от 9 января 2014 г.

10. Zaytsev S.M., Labutin T.A., Popov A.M., Garaev R.I., Zorov N.B. Accurate steel analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // (тез. докл.) Abstract booklet of EMSLIBS 2015, Johannes Kepler University Linz, Linz, Austria, 2015. P.54

11. Зайцев С.М., Лабутин Т.А., Попов А.М., Зоров Н.Б. Анализ сталей методом лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии // (тез. докл.) Материалы II Всероссийской Конференции по Аналитической Спектроскопии с международным участием. Краснодар, Кубанский Государственный Университет, 2015. С.45.

Автор работы выражает искреннюю благодарность: научному руководителю, к.х.н., с.н.с. Лабутину Т.А. за помощь в выборе направления в научной деятельности, нескончаемый интерес к работе, участие в разрешении как научных, так и деловых вопросов; научному консультанту, заведующему лабораторией Лазерной диагностики, д.х.н., проф. Зорову Н.Б. за поддержку молодых ученых в реализации новых идей и ценные советы; к.х.н., с.н.с. Попову А.М. за непрекращающиеся полезные дискуссии о свойствах лазерной плазмы; н.с. Геологического факультета, к.г.-м.н. Калько И.А. за проведение независимого анализа образцов рельса методом РФА; н.с. РФЯЦ-ВНИИЭФ Потехину А.А. за проведение независимого анализа образца рельса на углерод методом сжигания в индукционной печи; преподавателям Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова и декану Химического факультета, академику РАН Лунину В.В.