

直读光谱仪日常测量的误差因素及改善措施探析

魏 文 (大冶有色设计研究院有限公司, 湖北 黄石 435005)

摘 要: 直读光谱仪作为一种光和电结合的精密仪器, 主要用于对金属样品进行定量分析。样品经过电火花的高温放电激发时各元素发射出的光谱强度对比该元素的含量, 从而得到样品各元素含量百分比。具有检出限低、准确度高、检测范围宽以及分析速度快的优势, 能够对数据进行自动化分析。在应用直读光谱仪分析检测过程中, 人为误差、偶然误差以及系统误差均可能导致测定出现测量误差, 因此, 在对直读光谱仪的测量使用中引起多方关注, 对潜在的误差因素做出充分的了解研究, 使用过程中做好设备的维护保养工作至关重要, 这样不但可以延长直读光谱仪的使用寿命, 还能确保测量的精度及准确度, 从而减少误差的发生几率。

关键词: 测量误差; 误差因素; 直读光谱仪; 改善措施

0 引言

随着全球工业化进程的深入, 目前在开展高纯金属样品中各元素检测时采用的标准和方法有较大的差异, 传统化学法步骤繁杂、分析检测时间长。随着科学技术的进步, 为了提高生产经营效率, 化学分析方法逐渐被精密仪器分析所取代。直读光谱仪能够对多元素含量同时进行测定, 且分析检出限低、准确度高、检测范围宽, 分析速度快, 是目前开展金属检测非常重要的一种仪器。但实际在使用直读光谱仪分析检测时, 会受到人员、样品结构、仪器设备自身条件以及使用环境的多重因素影响, 导致测定的结果与实际情况存在一定的误差。基于此, 本文针对直读光谱仪在分析检测中存在的潜在误差因素展开简单阐述, 并结合本人的实践经验提出了针对性地改善措施, 可进一步提高直读光谱仪测量的准确性。

1 直读光谱仪概述

光谱是在 17 世纪发展起来的, 牛顿开展了第一次光色散试验, 到 18 世纪夫朗和费绘制了光谱图, 明确了太阳光谱中黑斑的相对位置。到 18 世纪 50 年代末期, 克希霍夫和本生制作了第一台光谱仪器, 为光谱分析的发展奠定了基础。19 世纪中期, 美国应用实验室 ARL 研制了第一台光电直读光谱仪, 可以对一些非金属元素和金属元素进行分析。目前, 世界上比较先进的直读光谱仪有德国斯派克公司制造的, 而光电直读光谱仪为 ARL 公司制造的 4460 型光谱仪^[1]。

2 直读光谱仪原理

直读光谱仪是一种发射光谱仪, 根据样品的元素发射光谱强度进行定量分析。光电直读光谱仪的组成系统主要有数据处理系统、测控系数、光学系统以及激发系统组成。激发系统是将样品经过电火花高温放电被激发成原子蒸汽, 蒸汽中的原子或离子被激发产生发射光谱。可以采取高能预燃的方式, 使样品组织结构对原子化结果稳定影响尽可能缩小。光学系统是通过处理激发系统形成的复杂光信号进行捕捉、筛选、分离和整理, 采取固定光路的方式进行排列^[2]。测控系统主要是对各元素的特征谱线强度进行测量, 利用转换光电信号采集谱线

强度。数据处理系统作为一种数据处理手段, 通过得到的各种数据采取不同算法进行计算, 最终得出样品含量。

3 造成直读光谱仪测定误差的因素

3.1 系统误差因素

3.1.1 材料因素

因为不同材料样品的组织结构有很大的差异, 比如, 在金属材料中其组织结构差别就较大, 不锈钢的元素组成样品不均匀性、种类多、复杂的特点比较明显, 而且在经过打磨抛光后会影响到样品的结构, 从而产生一定的误差。出现这一情况时, 应将样品表面氧化层去除之后立即进行检测; 也可以采用水冷却方式进行打磨。样品表面一定要保持清洁, 以免表面污染带来测量误差, 如多次测量出现结果不均匀的现象, 需重新取样进行检测。

3.1.2 环境因素

对于直读光谱仪这种高科技仪器来说, 由于灵敏度较高易受到外部环境的影响。比如: 环境、温度、湿度等等, 都会导致检测结果出现误差。基于此, 要严格保证仪器室环境的清洁, 做好无尘效果^[3]。对仪器尽可能不要搬动, 搬动时要避免出现较大的震动, 搬动后需使用标准样品进行校准。仪器室内的湿度要小于 80%, 温度在 20~30℃。

3.1.3 其他元素干扰

在分析检测过程中, 可能受到其他元素或被测元素的干扰, 出现谱线重叠的情况, 从而使谱线强度发生变化。样品的校正曲线漂移也可导致误差的出现。因此, 在开展检测前要严格按照直读光谱仪的维护保养要求, 选择国家认证的标准样品进行校准检测。

3.2 偶然误差

直读光谱仪测量出现偶然误差时, 一般在测定的过程中受到有关因素的微小波动, 导致出现的相互抵偿性的误差。出现这一情况的原因, 主要是各种随机因素的影响, 比如操作时没有放置好仪器出现晃动的情況^[4]。而且对于直读光谱仪系统来说, 也可能由于系统的原因出现不同程度的误差, 而且这种偶然误差的方向和大小都无法确定。

3.2.1 抽样误差

抽象误差作为偶然误差重要的一部分,简单地讲就是在选择的样品中与总体样品结果存在偏差。因为抽样的总体指标值未知,无法计算抽样误差。但可以在选择样品的时候按照随机法抽取,并对个体样品数量适当增加,并增减测量的次数,尽可能降低因为抽样环节带来的误差。

3.2.2 实验误差

在检测过程中,受到周边环境电磁场变化的影响,仪器室温湿度、大气压、风向变化、空气流动等一些外来因素的影响。对于测量误差可以说是必然存在的,而且这种状况无法消除。因此,在进行检测时,相关设备要使用交流稳压电压和 UPS 不间断电源,确保仪器室仪器远离磁场干扰,保持了仪器室的温湿度,尽可能降低外界因素对检测结果的影响。

3.3 人为误差

3.3.1 人为操作

对测量结果影响较大的是人为操作引起的,这一比例要远远高于偶然误差和系统误差。比如,检测人员在进行操作时,样品前处理没做好或操作行为不规范,未充分预热仪器,都会导致人为性误差的发生。对于人为因素导致的误差,就需在应用直读光谱仪时做好相关人员的培训工作,对直读光谱仪的使用步骤和原理充分的了解,对日常使用中需要注意的事项掌握考核合格后持证上岗。通过培训让进检测人员树立良好的防误差意识,对每一个操作环节都要严格进行把控,确保仪器室环境的合规,仪器处于最佳工作状态时方可检测,从而确保检测结果的准确性。

3.3.2 仪器维护

作为一种精密仪器,直读光谱仪需定期进行清理保养,做好防尘防潮措施,确保仪器工作状态可有效降低误差的出现几率。因此,对直读光谱仪定期进行检查,做好相关的维护保养工作至关重要^[5]。每次测量后电极头上激发产生的黑色残留物,需彻底擦拭干净,并用吸尘器将激发台上粉尘吸干净。对微尘过滤盒、过滤盒、空气过滤器、抽真空系统以及透镜等相关配件要定期进行清洁。

4 直读光谱仪日常维护措施

4.1 做好定期维护保养

每次使用直读光谱仪进行检测之后,要对火花台及时地进行清理,并取下电机盖使用抹布彻底进行清理擦拭。在激发样品之后会在火花台产生黑色残留物,而残留的物质可能会产生短路的情况,如果没有及时清理会影响到检测的准确度。实验室要配备吸尘器,将缝隙中的灰尘使用吸尘器彻底进行清理。

第一,每月维护。要及时更换水冷系统中的水,确保水面高度保持在水瓶的三分之一位置;并定期检查清洗排气塑料管。第二,每三个月维护。要定期拆下火花台进行全面清理,并根据检测的次数和时间进行调整,

避免测试结果受到影响。第三,每半年维护^[6]。每半年要更换一次直读光谱仪的风琴过滤网,并更换氩气净化管,检查氩气排除系统是否正常,确保直读光谱仪设备始终保持良好的性能。

4.2 光谱试样的制备

为了确保光谱分析结果的准确性,样品前处理至关重要,首先需将样品表面的杂质除去。为了满足光谱分析的要求,对于样品的检测面不能出现气孔,切割面要平整、光滑,要去除毛刺和飞边,避免对元素含量检测的准确性造成影响。在样品激发时,需对激发点是否出现浓缩放电现象进行观察,如果出现扩散式放电也就是白点,属于不合格数据^[7]。一般情况下,在进行检测时采取多次测量结果的平均值,对最终数据结果的差值进行计算;如果差值超过平均值,就需要重新进行检测^[8]。对火花室、电极以及激发台要定时进行清洁,并确保各项配件的有序运行。

4.3 电极维护

随着放电次数的增加,电极会出现一定程度的损耗,而且电极尖会越来越短,为了确保电极放电时的稳定性,需要及时更换或是调整电极头。此外,要每天清理电极,可使用电极刷或质地较硬的砂纸进行清理。随着检测次数的增加,电极上的附着物也会逐渐增加,影响检测结果的准确性,必要时要及时更换新的电极。

4.4 石英窗清理

在激发样品的过程中会产生电离灰尘,这些灰尘就会吸附在石英窗上从而影响透光率,造成石英窗的强度出现下降的情况,在显示参比谱线强度时会发生改变,影响分析检测结果。可用脱脂棉蘸取少量乙醇对石英窗进行清理,避免对石英窗造成刮伤。

4.5 光路校准

在日常使用直读光谱仪的过程中,会配置很多光学元件,这些元件基本安装在金属底座上,如果配件有较大震动或温度发生急剧变化的时候,就会出现位移的情况,从而导致测量误差的出现。因此,要对直读光谱仪不定期进行校准,并做好相应的校准漂移工作。

4.6 日常注意事项

第一,开机预热 30min,检查仪器状态处于正常工作状态,仪器稳定之后先使用留存样品进行检测,完成热机工作之后再进行校准和测量,尽可能提高测量的精度。第二,在使用直读光谱仪时,周边环境和空气都会影响到分析结果,因此,激发室和被测试样一定要做好密封工作。第三,在操作过程中,对于未用到的设备要做好保护工作,避免受到灰尘影响。

5 直读光谱仪常见故障处理办法

5.1 激发点不好的处理方法

第一,激发点不好的现象,出现这一问题的主要原因,首先要查看样品本身是否存在一定的缺陷。因为在铸造样品的时候可能存在裂纹、夹杂或是气孔的情况;也可能是在进行制备的时候导致的。也可能是因为酒精、

水或其他冷却液没有完成挥发,需换其他样品进行检测。其次,氩气不纯。如果氩气纯度无法满足要求时,激发点会出现很大的黑晕圈,需配备氩气净化器。激发台未装配好,电极头附着物太多等均可能导致激发点不好。第二,出现不激发的处理方法。首先,排除外在原因之后,需检查电极是否出现损坏,光源内部的保险丝是否短路。如果没有异常情况时,就需检查光源过压灯亮度;仪器是否报警等。其次,是检查气路系统是否正常,如果激发光源不激发,会呈现气动压头未下压夹持住物品,就需要检查氩气瓶。如果气动压头夹持住物品但无法激发光源,可能是由于非处理面导电性能不佳。这就需要加入薄的紫铜片在样品和气动压头之间,避免对介质导电产生阻碍。最后,如果样品被气动压头夹持住,并在冲洗的时候向上跳起但无法激发光源,可能就是因为氩气废气管堵塞导致。需要对废气管彻底进行清洁之后再行测试^[9]。第三,激发声音时断时续的处理方法。对气体质量进行检查,并查看是否出现报警;对辅助电极进行检查,尤其是激发氛围是否出现问题要仔细察看。在对样品进行激发时,如果金属物掉入激发台,就会出现微小的继续放电的声音,样品无放电斑痕,需要对激发台彻底清理之后进行后续测试。

5.2 样品数据漂移大的处理方法

第一,要选择较好的样品,采用相对应的分析程序。对激发斑点是否正常进行检查,一般情况是中心亮晶晶,周围一圈黑,并检查分析结果的准确性,对是否出现偏差情况以及偏差的大小进行判断。如果激发斑点出现异常情况,要对气流量和激发过程是否正确进行确认;其次是对净化器、氩气状态进行检查。如果检查出现异常,再次对被测试样品进行检测,对比两次检测的结果。第二,当数据偏差较大的时候,对原始强度进行对比,采用随机标准化样内标 RN19 和 RE12,确定光强是否出现异常情况。如果没有异常要对相应的标样再次进行检测。如果存在异常,首先要对比原始值和暗电流测试、恒光的测试结果,如果电路无异常,就说明光路出现问题。而光电管道路出现问题的原因主要有 AD 转换板异常、积分板异常以及光电管自身受到损坏三种原因。要仔细进行排查,通过调换测试找到发生故障的原因。

5.3 “全局通讯错误”的处理方法

当出现全局通讯错误的时候,需要对氢气压力传感器运行情况进行检查,勘查是否还有氢气;并对火花室是否积灰过多进行查看,对每一个环节都要仔细进行排查^[10]。

5.4 分析数据为零的处理方法

在直读光谱仪中,对透镜进行擦洗之后没有掰回球阀,导致球阀完全挡住光路。因此,在对透镜擦洗之后要等待一段时间,确保直读光谱仪达到真空检测的标准,避免出现覆盖电源自动断开的情况。

5.5 分析数据不稳定的处理方法

如果出现数据不稳定的情况,要对直读光谱仪的外

围设施是否运行正常进行检查。

主要涉及到:压力是否正常,氩气纯度是否达标、气管是否出现漏气或是样品制备过程是否出现问题。对氩气纯度进行判断的时候,可以根据激发斑点的大小和形状进行判断。

5.6 标准化系数偏高的处理方法

出现这一问题的主要原因,与透镜表面有黄色附着物有关。因此,可以通过擦洗透镜的方式进行清洗。在制备样品的时候,也要处理好样品激发表面。特别是氩气流量和氩气纯度一定要确保满足使用要求。

6 结束语

综上所述,在日常使用直读光谱仪的过程中,想要确保直读光谱仪测量数据的稳定性,减少测量误差的发生,就需要对内外界影响因素做好防范措施,减少设施发生故障的概率。直读光谱仪出现故障的主要因素是由外界因素引起,要做好定期维护保养,尽可能降低系统误差、偶然误差、人为误差的出现。在日常使用的时候,相关人员要对直读光谱仪的性能有充分的了解,并开展定性和定量学习,严格按照操作流程执行,确保测量结果的准确性。并通过定期的维护保养和设备故障的定期检修,保证直读光谱仪始终处于良好的运行状态,减少误差对试验结果造成的影响。

参考文献:

- [1] 刘金祥,白云峰.直读光谱仪的日常维护与常见问题的解决方法[J].山东化工,2018(04).
- [2] 钟继志,赖桂珍,陈露芬,等.质量控制图在直读光谱仪检测数据稳定性中的应用[J].广东化工,2018(05).
- [3] 项亮,李云.浅析直读光谱仪使用中的日常维护与故障排除[J].化工管理,2016(36).
- [4] 郝秀丽,陈松,齐国政,等.光电直读光谱仪在管线钢成分分析中的应用[J].焊管,2020(05).
- [5] 罗斌.如何提高直读光谱仪检测结果的准确性[J].中国高新技术企业,2012(20).
- [6] 种法国.光电直读光谱仪在不锈钢检测中的误差分析[J].化工设计通讯,2018(04).
- [7] 叶青.光电直读光谱仪使用中误差分析及消除对策——以检测不锈钢成分为例[J].现代商贸工业,2016(20).
- [8] 王莉.直读光谱仪分析法测定钢中碳、硅、锰、磷、硫的不确定度评定[J].质量探索,2015(08).
- [9] GB/T 4336-2016.碳素钢和中低合金钢多元素含量的测定火花放电原子发射光谱法(常规法)[S].北京:中华人民共和国国家标准,2016.
- [10] 种法国,韩杰,高小军.直读光谱法测定钢铁新材料中低碳低硫[J].莱钢科技,2017(06).

作者简介:

魏文(1986-),女,学士,工程师,主要从事岩石矿物分析测试工作。