

浅谈 ARL3460 光电直读光谱仪的

校正调节

骆帝兴

(河南中孚实业股份有限公司, 河南 巩义 451200)

摘要: 本文通过 ARL3460 光电直读光谱仪的校正调节原理, 从校正调节过程中所遇到的复杂性以及标准化(或重新校正调节)等几个方面, 阐述 ARL3460 光电直读光谱仪校正调节在分析样品过程中的重要性。

关键词: 校正调节; 浓度; 标准化; 偏移

前言

自 90 年代中期以来, ARL3460 光电直读光谱仪广泛应用于机械、有色金属、钢铁等工业企业的炉前分析和实验室成分分析, 是科学技术含量高和精密度高的分析设备。因此, 不管是在设备出厂前和实验室安装后, 都要对其进行校正调节, 以提高其对样品分析的准确度。调节校正的理论基础来自光谱学, 根据合金内不同元素的含量差异, 对设备进行校正可以保证分析结果的准确。在对设备进行校正之前, 准备过程中的预备步骤应该结合应用到软件当中, 与 WinOE 一起提供进入不同数据和调节仪器各个参数所需的必要信息。

1 校正调节原理

检测标准试样的校正调整要根据不同生产控制下的合金种类进行, 这些标准试样通常采用国际标准试样或国家标准试样(有些企业会把自己生产的试样作为补充), 而其结构中的多数元素的含量浓度(百分比), 也为我们所熟悉。我们知道, 由光谱仪检测所得到的试样测量结果实际上是它的原子结构比例(各种元素比例)。为此, 对于给定元素

的合金或者定量试样, 样品中的元素含量浓度与检测强度之间的关系可以由一条曲线来表示, 如图 1。

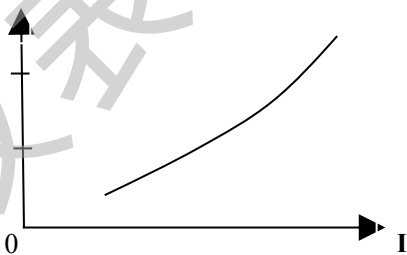


图 1 元素浓度与强度关系曲线

从图 1 我们可以看到, 随着强度的增加, 元素浓度也在增加。

校正曲线的定义就是根据测量强度和几个标准试样的标准验证浓度而绘制的。找出未知试样的含量浓度是很容易的, 只要通过曲线对应的检测强度就可以读出来。过去, 对于所测合金或者试样的各元素, 光谱分析人员都必须绘制出一组校正曲线, 未知试样检测后, 分析人员还要根据正确的校正曲线读出这些元素的浓度。但是在今天, 这些烦琐的操作通过计算机数据处理系统就可以更加快速和更加精确的显示出来。

校正曲线通过测定和操作处理所得, 这一过程被称作回归计算。这一操作包括找出多项式的各个

参数，其多项式的数学曲线与校正曲线非常相近。WinOE 软件能够计算出 1 次、2 次和 3 次的多项式回归。下列形式的数学方程反映了 (C) 含量浓度与检测强度(I)之间的关系：

$$C[\%]=A_0+A_1\times I+A_2\times I^2+A_3\times I^3$$

其中， A_0 ， A_1 ， A_2 和 A_3 都是数学方程里多项式的系数，它们都是储存在软件里面，如果多项式属于第二级，那么 A_3 就是零；如果多项式属于第一级(垂直),那么 A_2 和 A_3 都是零。

每个曲线的系数都储存在一个 WinOE 文件中，当未知样品被检测时，通过所测强度的多项方程，软件能够找出组成样品元素的浓度。

2 校正调节过程的复杂性

在实际工作中，校正工作并不像以上所描述的那样简单，冶金试样的物理和化学变化会使光谱分析人员的工作变得非常困难。化学变化通常是有关的结晶问题，其实就是有关内部元素效应；物理变化问题受制于装置的偏差极限。如果不考虑内部元素干涉效应，那么各个元素的校正曲线点可能会非常分散。有时分散大的以至于不能绘制(计算)出一条平缓的曲线。当主效应校正不当的话，分析结果就不精确，常常很不可靠。

WinOE 软件具有校正纠正这些现象的作用和功能，通过对数学附加或者增殖纠正的方式，从而实现了补偿校正的作用。当然，在决定进行数学附加和增殖修正因素时，不是一项简单的工作,这需要具有丰富的光谱知识和多年工作的实践经验的光谱分析人员来决定。还好,由于几年的经验使 ARL 已经建立了非常杰出的系统,称作 CARL(校正 ARL),

它主要用于在工厂内直接校正仪器，我们在工作中要不断对这个系统进行更新。

3 标准化（或重新校正调节）

标准化也叫漂移校正更新，是利用已建立完成的分析程序和分析任务对仪器进行校正，提高测量的准确性。其原理很简单，每个元素的检测都要求有两个参考点：一个点位于较低部分，另一个点位于较高部分或工作曲线上。因此需要两个试样，不必经过标准校定（元素浓度已知），但在建立标准的同质性上应按照整个试样的体积来考虑。“低点”被称作“纯”试样，“高点”表示的是所测的合金试样中存在高浓度的元素含量。从理论上来说，两个试样足以对仪器进行标准化，然而在实际工作中，很难找到一个适用所有元素的“高点”，因此需要配置三个或更多的试样来满足所有元素的浓度范围。

标准化的目的就是仪器经过中长期时间后对其偏移的纠正校准。造成仪器偏移的原因主要有以下几个：

- 1、一些发电机电器元件的老化影响到点火花能量；
- 2、光电倍增器的老化失效；
- 3、一些光学元件太脏，如：镜头。

偏移将会影响到仪器对试样的处理能力，因此我们在工作中要进行标准化，标准化是一项常规的维护工作，它是确保仪器可靠精度的基础，但标准化的频率过快会影响到仪器的使用寿命。仪器发生偏移实际上是线性的，从原则上讲，利用第一级等式（旋转和转化）进行校正就可以了。由于校正偏移是线性的，所以我们可以得到以下等式：

$$I_{nom} = \beta + (I_{mes} \times \alpha)$$

其中： I_{nom} 是额定强度（初始标准化过程）；

I_{mes} 是检测强度（电流）；

α 是斜坡校正因素（倍增）；

β 是转化校正（附加）。

配置试样工作进行完之后，系统将储存元素的各个信息：电流或强度，正如所测的 I_{mes} 。然后，将这些强度与系统所储存的相同配置样品的初始标准化 I_{nom} 进行对比。系统软件会计算来自低—高配置试样的检测强度和额定强度，并且为所涉及到的元素自动显示出偏移校定系数。在试样常规分析期间，偏移校正等式将会应用于各个元素的测量强度之中，将所测的强度带回到额定标准中，从而可以在校准曲线上确定元素的浓度。通过对校正系数 α 与 β 的比较，我们会得出有关仪器的稳定性， β 是一个很小的正数或者负数（接近零）， α 是一个接近零的正值，如果 α 和 β 之间变化范围太大（尤其是 α ），那么就有可能表明仪器反应等级出现了问题，这时候我们就需要对仪器进行调节。如果 α 是有规则的，并且缓慢，那么与初始值 1 相比，即使变化很大（0.5 或 2）也能接受并且由软件校正合适，但在紫外线下用于分析元素（如磷、硫等）的 α 过大，这有可能说明镜头太脏，需要清理或者在光谱分析仪盒内增加压力。

校正一组精度质量或者合金之前，需要进行被称作“初始标准化”的操作，它要对低和高的试样的所有额定强度储存一次，在随后的标准化进行完后，这些初始值将会为计算 α 和 β 提供参考。

4 结论

如果要在仪器上针对一个或者几个等级合金进行调节，则需要执行下列步骤：

- 1、仪器所用电压备用，并且处于稳定状态。
- 2、分析工作准备；意思是将数据和参数存进软件当中，选择标准并且根据应用制定试样。
- 3、常规维护操作检测。
- 4、为完成试样工作所做的试样表面准备；那就是试样检验标准和制定试样。
- 5、初始标准化。
- 6、标准试样工作强度分析。如果任务相当大（即需要很长时间执行工作），那么在标准试样的分析过程中还要进行中间标准化工作。
- 7、回归计算，就是来决定工作校定曲线的多项式系数。
- 8、修正或者校正有关的回归计算。

通过以上工作，我们就可以保证设备在分析样品时，分析结果的准确。

参考文献：

- [1] 林学武，黄晓兰.ARL-3460 直读光谱仪常见异常现象的处理.理化检验-化学分册（知识与经验），2005 年第 41 卷：360-361.
- [2] ThermoARL.ARL 直读光谱仪实用操作手册.