

## **Nguyên lý và công nghệ phân tích thành phần kim loại bằng tia quang phổ phát xạ hồ quang**

Page | 1 Quang phổ phát xạ hồ quang (OES – Optical Emission Spectrometry) là một trong những kỹ thuật phân tích quang phổ được ứng dụng rộng rãi trong việc phân tích xác định thành phần hóa học các nguyên tố trong mẫu kim loại như thép, gang, nhôm, đồng, chì, kẽm, titan... nhằm cho kết quả phân tích nhanh chóng và chính xác.

### **Lịch sử phương pháp phân tích thành phần hóa học kim loại**

Trước kia việc phân tích thành phần các nguyên tố trong hợp kim thông thường dựa vào phản ứng hóa học của các nguyên tố bằng phương pháp phân tích hóa ướt. Quy trình này bắt đầu từ khâu cắt nhỏ các mẫu phân tích, hòa tan vào dung dịch và đo độ chuẩn điện thế dung dịch để xác định sự có mặt và đánh giá định lượng các nguyên tố có mặt trong hợp kim. Đây là một quá trình tương đối phức tạp, và mất nhiều thời gian bởi mỗi lần phân tích chỉ cho kết quả của một nguyên tố, muốn xác định được nhiều nguyên tố phải làm nhiều phép phân tích. Tuy nhiên, một số nguyên tố không thể xác định được theo phương pháp trên bởi tính phức tạp của phép đo. Phương pháp phân tích hóa này rất phù hợp độ chính xác bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố như:

- Độ chính xác của việc cân xác định khối lượng mẫu
- Độ tinh khiết và tạp chất lẫn trong các dung dịch pha chế (nước, axit...)
- Thao tác vận hành của người phân tích


### **Sự ra đời của máy phân tích NHANH thành phần kim loại bằng quang phổ phát xạ:**


Thông thường, trong các cơ sở, nhà máy sản xuất kim loại, luyện kim chỉ cần đánh giá định lượng một số nguyên tố cơ bản như C, S, P, Si, Mn, Ni, Cr trên các nền Fe, Cu, Al và đối với các nhà máy sản xuất này thì yêu cầu quan trọng đó là phải phân tích cho kết quả nhanh để phân loại thép, hợp kim, nhận dạng (xác định loại) vật liệu hoặc để điều chỉnh hàm lượng nguyên tố cho mẻ đúc, luyện... Do đó, thời gian phân tích càng nhanh càng tốt và tất nhiên là không thể dùng phương pháp phân tích hóa học.

Vào những năm 1960 của thế kỷ XX thiết bị phân tích nhanh thành phần kim loại đầu tiên đã được ra đời với kích thước cồng kềnh và cấu trúc phức tạp.

Ngày nay, nhờ sự phát triển của khoa học kỹ thuật đặc biệt là trong lĩnh vực điện tử, tin học hàng loạt các thiết bị mới đã được sản xuất với việc nâng cao về công nghệ, nhỏ gọn về kích thước và độ chính xác cao. Tuy nhiên về nguyên lý cơ bản của thiết bị thì hầu như được giữ nguyên, đa phần các thiết bị phân tích thành phần kim loại dựa vào nguyên tắc quang phổ phát xạ.

**Nguyễn Minh Tuấn** | Phòng Kinh Doanh Thiết bị QC | e-mail: [tuan@atti.vn](mailto:tuan@atti.vn) | Phone: **0988 736 838**

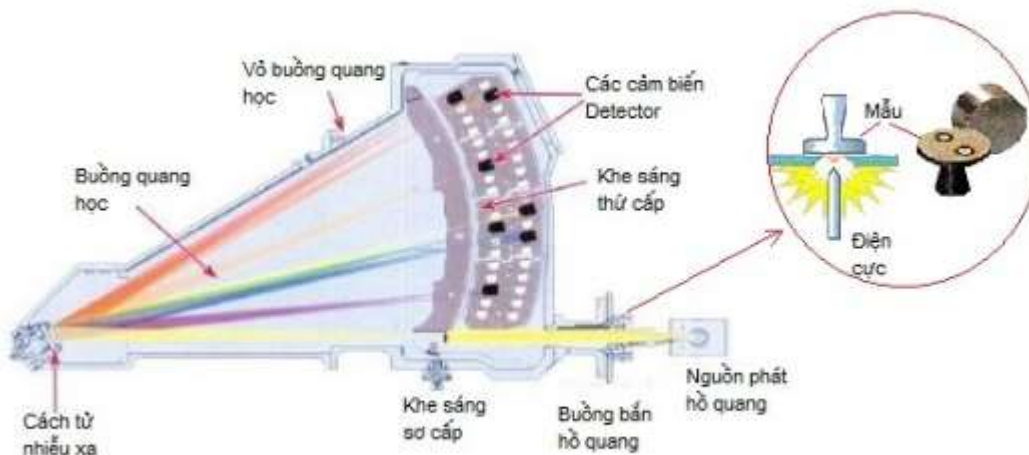
 Văn phòng: Số 23 lô 13B khu đô thị mới Trung Yên, phố Trung Hoà, Quận Cầu Giấy, Hà Nội

 Phòng thí nghiệm cơ tính ( ISO/IEC-17025:2005 ) : Số 166, Tựu Liệt, Tam Hiệp, Thanh Trì, Hà Nội

Hiện nay các máy phân tích thành phần hoá học của kim loại theo nguyên lý quang phổ phát xạ được sử dụng rộng rãi trên toàn thế giới cũng như ở một số nhà máy và phòng thí nghiệm ở Việt Nam nhờ ưu điểm thiết kế nhỏ gọn, dễ sử dụng, phân tích nhanh và độ chính xác cao.

## Page | 2 Nguyên lý hoạt động của máy quang phổ phát xạ hồ quang phân tích thành phần kim loại

Mẫu kim loại cần phân tích được gá kẹp vào máy như là một điện cực. Điện cực còn lại gọi là đầu bắn hồ quang được đặt trong máy trong buồng điện cực nhỏ. Buồng điện cực được nạp đầy khí argon (khí trơ) để đảm bảo không có quá trình ô xi hóa xảy ra trong khi bắn hồ quang. Máy tạo ra xung điện hồ quang giữa hai điện cực và tạo ra nguồn hồ quang. Nguồn hồ quang này bắn phá vào mẫu kim loại và mẫu kim loại này phân rã thành nguyên tử và các ion. Các nguyên tử và ion của nguyên tố nhận năng lượng và phát ra bức xạ đặc trưng cho từng nguyên tố. Vì có nhiều nguyên tố trong hợp chất cùng phát quang phổ nên ánh sáng thu được là một tập hợp nhiều ánh sáng đơn sắc và giống như ánh sáng trắng. Toàn bộ ánh sáng được hệ truyền qua hệ thống quang học và quang phổ kế của máy phân tích. Mỗi nguyên tố được kích thích sẽ phát ra ánh sáng đặc trưng bằng một (trừ một số nguyên tố có 2) tần số riêng biệt, mỗi ánh sáng đặc trưng của một nguyên tố có bước sóng (tần số) đặc trưng. Mẫu được bắn phá có rất nhiều nguyên tố nên tổ hợp các tia đơn sắc của các nguyên tố trộn lẫn vào nhau thành chùm ánh sáng gần như trắng. Bằng phương pháp phân tích phổ tần số để tách các tia đơn sắc ta sẽ biết được sự có mặt của nguyên tố (dựa vào bước sóng) và hàm lượng của nguyên tố đó (dựa vào cường độ sáng của ánh sáng đặc trưng đó, hay còn gọi là biên độ của tần số ánh sáng đó).



Hình 1: Sơ đồ nguyên lý máy phân tích quang phổ phát xạ hồ quang

### Các bộ phận của một máy phân tích quang phổ phát xạ hồ quang

**Nguyễn Minh Tuấn** | Phòng Kinh Doanh Thiết bị QC | e-mail: [tuan@atti.vn](mailto:tuan@atti.vn) | Phone: 0988 736 838

📍 Văn phòng: Số 23 lô 13B khu đô thị mới Trung Yên, phố Trung Hoà, Quận Cầu Giấy, Hà Nội

📍 Phòng thí nghiệm cơ tính ( ISO/IEC-17025:2005 ) : Số 166, Tựu Liệt, Tam Hiệp, Thanh Trì, Hà Nội

- Nguồn phát hồ quang: có nhiệm vụ kích thích nguồn hồ quang để bắn phá mẫu kim loại để mẫu phát ra các tia ánh sáng đơn sắc đặc trưng cho các nguyên tố.
- Buồng bắn hồ quang: là nơi mẫu được gá vào để bắn phá, buồng bắn hồ quang được thổi khí trơ (thường là Argon) để loại bỏ hết không khí, nhất là Ôxy tránh mẫu bị ôxy hóa trong quá trình bắn phá, đồng thời giúp ánh sáng quang phổ truyền đi trong môi trường khí trơ cũng tốt hơn, nhằm giảm suy hao ánh sáng trên đường truyền.
- Cách tử: chùm ánh sáng quang phổ phát ra được đi qua cửa sổ quan và qua khe hẹp tạo thành chùm sáng song song đến cách tử. Cách tử là một gương phẳng có khắc các vạch song song trên đó với mật độ đến hàng ngàn vạch/mm. Chùm sáng trắng đến cách tử sẽ được nhiễu xạ phân tán thành các tia đơn sắc lệch hướng nhau theo chiều từ ánh sáng cực tím đến tím, chàm, lam, vàng, đỏ... như 7 sắc cầu vồng. cách tử có độ phân dải (mật độ vạch/mm) càng cao thì các tia đơn sắc sẽ được tách ra càng rõ nét hơn, giúp tránh nhiễu chồng quang phổ.
- Gương chuẩn trực là bộ phận tạo ra chùm tia sáng song song. Ánh sáng bức xạ phát ra từ các nguyên tố đi qua hệ thống quang học đến gương chuẩn trực. Gương chuẩn trực này sẽ biến đổi chùm tia tới phân kỳ thành chùm tia song song để đưa sang cách tử.
- Cảm biến thu ánh sáng (Detector) có nhiệm vụ thu nhận ánh sáng từng tia đơn sắc đặc trưng cho các nguyên tố và biến đổi tín hiệu ánh sáng thành các tín hiệu điện để phục vụ cho việc hiển thị kết quả phân tích. Có 3 loại detector, đó là: CCD, ống nhân quang PMT và kênh nhân quang CPM với độ nhạy và độ khuếch đại khác nhau.
- Toàn bộ các bộ phận trên được đặt trong buồng kín gọi là buồng quang học. Do ánh sáng quang phổ suy hao mạnh trong môi trường không khí, đặc biệt là ánh sáng cực tím. Do vậy, buồng quang học được điền đầy khí trơ (Argon) hoặc bơm hút chân không, tùy vào loại máy và tùy nhà sản xuất máy.
- Mạch ghép nối điện tử: Tín hiệu ánh sáng từ Detector được biến đổi thành tín hiệu điện, mạch điện tử truyền tín hiệu đó về máy tính và bằng phần mềm phân tích quang phổ sẽ xây dựng các đường chuẩn của từng nguyên tố. Đường chuẩn được xây dựng dựa trên việc phân tích một tập hợp rất nhiều các mẫu chuẩn có hàm lượng khác nhau.
- Máy tính và thiết bị ngoại vi để điều khiển, hiển thị kết quả phân tích



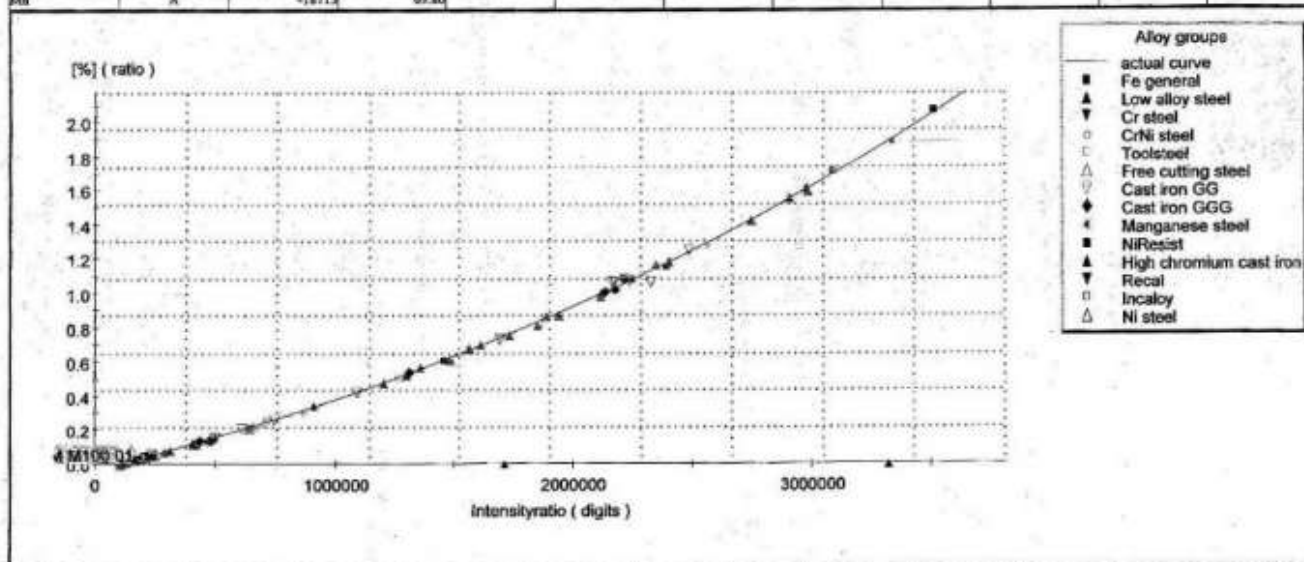
### Cr2677a

Channeldata 02656 Q4UV B

Calculated on :	10/27/2011 11:35:46 AM	Polynomial coefficients	Prespark :	10 s, 300 , 10
Methodname :	Fe120	a0 = -3.02e-002	BEC =	308.0
Referencechannel :	Fe2730a	a1 = 3.65e-007	LOD =	10.3
Matrixcorrection :	switched on	a2 = 4.48e-014	R =	0.999341
Calibrationrange :	min.= 0.002000 % max.= 1.500000 %	a3 = 5.80e-021	SSE =	0.021960
			Shutter :	fix
			Focus / Grating :	400 / 1500

Interelementcorrection

Element	Type	Value	ppm / %	Element	Type	Value	ppm / %	Element	Type	Value	ppm / %
Mn	M	0.00146	0.00146								
Pi	A	-29614	110.61								
Mn	A	-18715	69.80								



Hình 2.1: Đường chuẩn nguyên tố Crôm

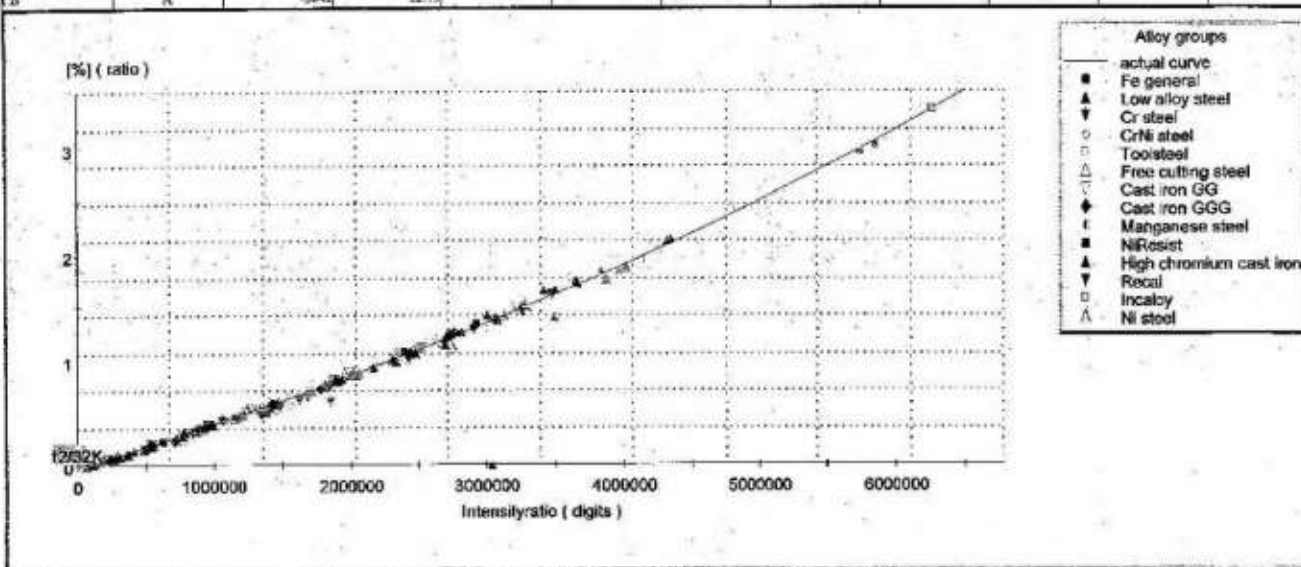


### Mn2933a

Channeldata 02656 Q4UV\_B

Calculated on :	10/27/2011 11:36:49 AM	Polynomial coefficients	Prespark :	10 s, 300 , 10
Methodname :	Fe120	a0 = -2.77e-002	BEC =	277.3
Referencechannel :	Fe2730a	a1 = 4.19e-007	LOD =	9.2
Matrixcorrection :	switched on	a2 = 8.85e-015	R =	0.999854
Calibrationrange :	min.= 0.000500 % max.= 2.000000 %	a3 = 1.75e-021	SSE =	0.011142
			Shutter :	fix
			Focus / Grating :	400 / 1500

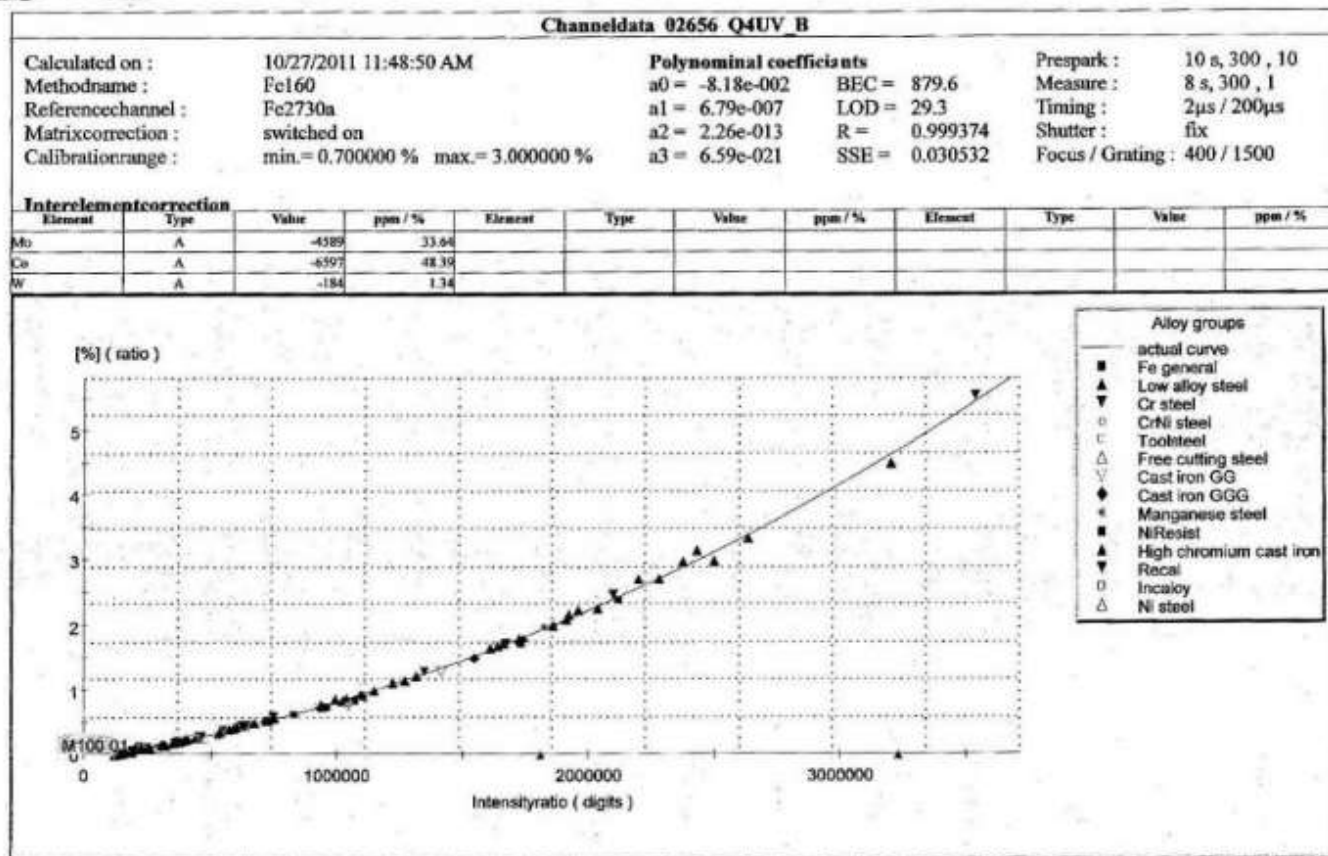
Element	Type	Value	ppm / %	Element	Type	Value	ppm / %
Cr	A	-4286	17.95				
Ni	A	-289	1.24				
Co	A	-3042	12.79				



Hình 2.2: Đường chuẩn nguyên tố Măng gan



Ni2316a



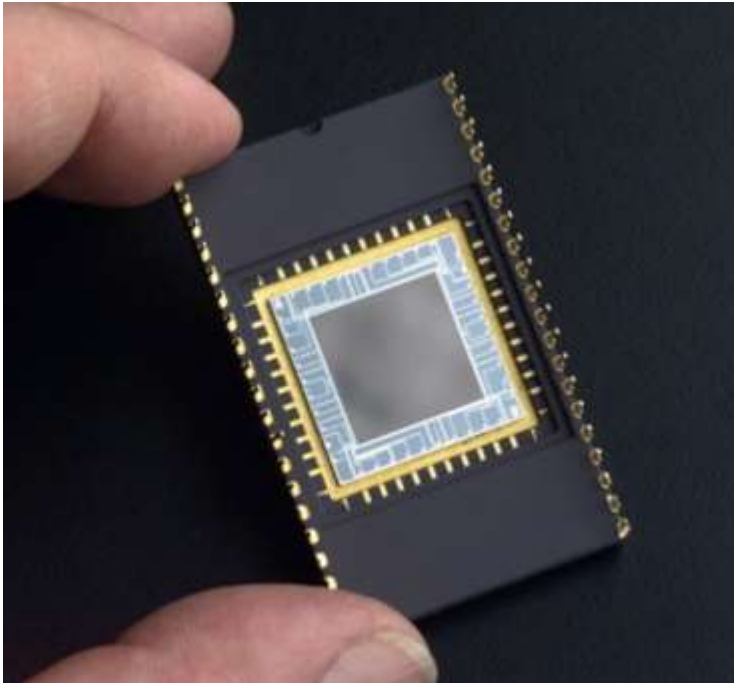
Hin 2.3: Đường chuẩn nguyên tố Niken

### Các công nghệ đầu dò Detector của máy quang phổ phát xạ hồ quang

Hầu hết các máy quang phổ phát xạ phân tích hợp kim đều dựa trên nguyên lý hoạt động trên nhưng công nghệ chế tạo khác nhau. Sự khác nhau chủ yếu ở đầu dò (Detector) thu quang phổ. Hiện nay trên thế giới đang sử dụng 3 loại đầu thu (Detector) sau để sản xuất máy quang phổ phân tích thành phần kim loại:

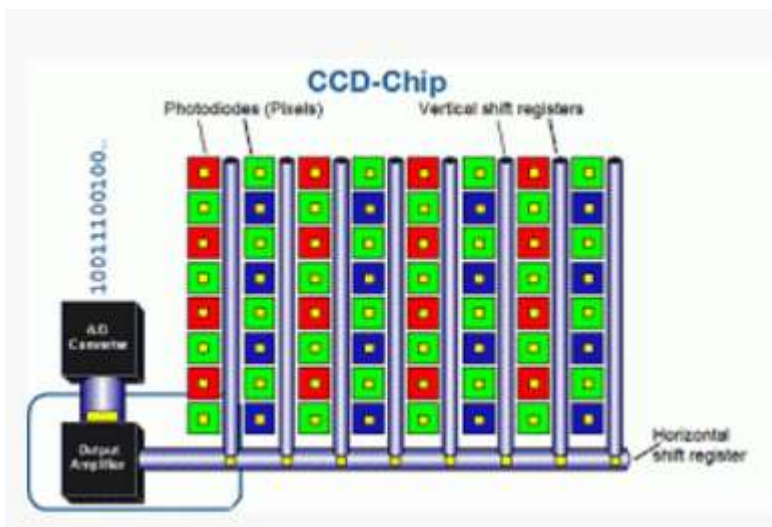
- **Công nghệ đầu dò CCD (Charge – coupled device):**

CCD được sử dụng phổ biến trong các thiết bị quang học như máy ảnh, máy quay phim...




Hình ảnh một chip CCD


Các máy quang phổ truyền thống thường ứng dụng công nghệ cảm biến ánh sáng CCD cho đầu dò. Các điốt quang biến năng lượng ánh sáng thành tín hiệu điện. Điện áp này được sử dụng để nạp điện cho các tụ điện. Sau một khoảng thời gian nạp thì tất cả các chuyển mạch đóng lại và truyền mức năng lượng nạp sang thanh ghi. Sau khi thời gian truyền kết thúc, các chuyển mạch mở ra và tụ điện lại được nạp lại. Dữ liệu từ thanh ghi được chuyển sang bộ chuyển đổi A/D và sau đó đưa vào máy vi tính PC để xử lý.



Nguyên lý hoạt động của CCD

**Nguyễn Minh Tuấn** | Phòng Kinh Doanh Thiết bị QC | e-mail: [tuan@atti.vn](mailto:tuan@atti.vn) | Phone: **0988 736 838**

 Văn phòng: Số 23 lô 13B khu đô thị mới Trung Yên, phố Trung Hoà, Quận Cầu Giấy, Hà Nội

 Phòng thí nghiệm cơ tính ( ISO/IEC-17025:2005 ) : Số 166, Tựu Liệt, Tam Hiệp, Thanh Trì, Hà Nội

Theo công nghệ này, toàn bộ ánh sáng được CCD thu về dưới dạng ánh sáng trắng (hỗn hợp của nhiều quang phổ) và phần mềm phân tích phổ xác định bước sóng và độ lớn của các vạch quang phổ từ đó xác định được nguyên tố và hàm lượng của chúng trong hợp kim. Do vậy, máy quang phổ theo công nghệ CCD có các đặc điểm sau:

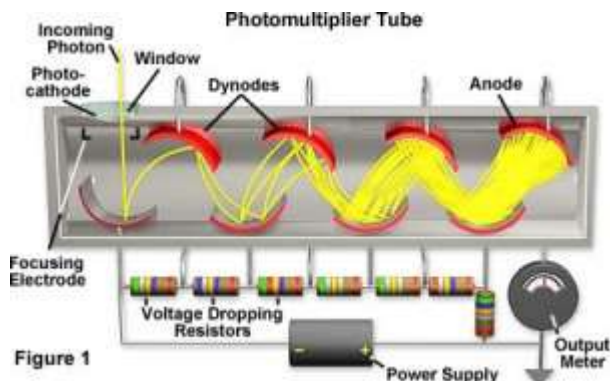
Page | 8

- Độ nhạy trung bình: phát hiện các nguyên tố từ ppm trở lên, không phát hiện được các nguyên tố có hàm lượng thấp cỡ ppm trong một số ứng dụng đặc biệt đòi hỏi độ nhạy phát hiện rất cao.
- Dải quang phổ: CCD phát hiện được hầu hết các bước sóng ánh sáng có dải bước sóng từ 140-800nm, một số nguyên tố có bước sóng VUV như Ôxy, Nitơ, Hyđrô sẽ không phát hiện được.
- Độ chính xác xác bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ và độ ẩm môi trường
- Độ chính xác lặp lại ở mức trung bình khá
- Mức độ phổ biến cao, giá thành ở mức thấp hơn so với các công nghệ khác
- Một CCD có thể thu được một dải bước sóng liên tục (thường sử dụng 16 CCD để thu dải phổ từ 140-800nm)
- Có thể nâng cấp khả năng phân tích thêm nguyên tố, thêm nền mà không cần lắp đặt thêm CCD

Tuy nhiên, máy quang phổ công nghệ CCD lại có kích thước nhỏ gọn, ứng dụng được trên nhiều nền kim loại, thiết kế cơ động và đặc biệt là giá thành thấp nên rất phù hợp cho việc phân tích nhanh ở hiện trường cũng như công tác phân loại sản phẩm và nhận dạng các hợp kim.

### ▪ Công nghệ ống nhân quang PMT (Photomultiplier tube)

Nhằm đáp ứng yêu cầu phân tích của các phòng thí nghiệm và khắc phục nhược điểm của máy quang phổ công nghệ CCD, những năm gần đây các hãng chế tạo đã phát triển công nghệ ống nhân quang điện tử (hay còn gọi là công nghệ PMT) ứng dụng cho các phòng thí nghiệm yêu cầu kết quả phân tích đạt độ chính xác và độ nhạy cao.



Nguyên lý ống nhân quang

**Nguyễn Minh Tuấn** | Phòng Kinh Doanh Thiết bị QC | e-mail: [tuan@atti.vn](mailto:tuan@atti.vn) | Phone: 0988 736 838

📍 Văn phòng: Số 23 lô 13B khu đô thị mới Trung Yên, phố Trung Hoà, Quận Cầu Giấy, Hà Nội

📍 Phòng thí nghiệm cơ tính ( ISO/IEC-17025:2005 ) : Số 166, Tựu Liệt, Tam Hiệp, Thanh Trì, Hà Nội



Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của PMT như hình. Catốt quang thu nhận ánh sáng và giải phóng ra các điện tử (electron). Các điện tử này được tăng tốc và di chuyển tới các điện cực trung gian. Tại các điện cực trung gian này, các điện tử va chạm với bề mặt điện cực và làm giải phóng thêm các điện tử. Quá trình cứ tiếp tục đối với tất cả các điện cực khác và kết quả là tại anốt sẽ thu được rất nhiều các điện tử. Do đó từ một tín hiệu rất nhỏ ban đầu ta có thể thu được một tín hiệu lớn ở catốt với hệ số nhân có thể lên tới  $10^6$ .

Ưu điểm của công nghệ PMT là dòng tối nhỏ (dòng điện sinh ra do nhiệt độ khi không có ánh sáng chiếu vào catốt), dải quang phổ rộng (từ bước sóng cực tím tới bước sóng hồng ngoại), độ nhạy cao.

Nhược điểm của công nghệ PMT là mỗi ống PMT chỉ thu được quang phổ của một bước sóng đơn sắc, do đó mà các máy quang phổ phân tích hợp kim sử dụng công nghệ PMT phải sử dụng nhiều phần tử PMT do đó có kích thước lớn và giá thành cao.

- **Công nghệ kênh nhân quang CPM (Channel Photomultiplier)**

Về nguyên lý hoạt động thì công nghệ CPM (Channel Photomultiplier) tương tự như PMT. Catốt thu nhận ánh sáng và giải phóng ra các điện tử. Các điện tử được đưa vào một kênh bán dẫn hẹp và cong. Mỗi khi các điện tử va chạm vào thành bên trong của kênh dẫn sẽ giải phóng thêm các điện tử. Do đó từ một tín hiệu rất nhỏ ban đầu ta có thể thu được một tín hiệu lớn ở catốt với hệ số nhân có thể lên tới  $10^8$ .

Ưu điểm của công nghệ CPM là dòng tối nhỏ (dòng điện sinh ra do nhiệt độ khi không có ánh sáng chiếu vào catốt), dải quang phổ rộng, độ nhạy cao (cao nhất trong 3 công nghệ), kích thước nhỏ hơn PMT.

Cũng như công nghệ PMT, nhược điểm của công nghệ CPM là mỗi ống CPM chỉ thu được quang phổ của một bước sóng đơn sắc, do đó mà các máy quang phổ phân tích hợp kim sử dụng công nghệ CPM phải sử dụng nhiều phần tử CPM do đó có kích thước lớn và giá thành cao.