

## О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРА И ФОТОМЕТРИРОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ С ПОМОЩЬЮ ЦИФРОВОГО СПЕКТРОГРАФА НА БАЗЕ МФС–МАЭС

© 2013 г. А. И. Дробышев, С. С. Савинов

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет  
Россия, 198504, С.-Петербург, Петергоф, Университетский просп., 26*

Поступила в редакцию 02.11.2012 г.

Проведено исследование особенностей регистрации спектра и фотометрирования спектральных линий с помощью цифрового спектрографа, сконструированного на базе установки МФС-8 с многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС (сборкой фотодиодных линеек). Показаны возможности оптимизации аналитического сигнала и временных параметров экспозиции спектра для расширения линейного интервала градуировочного графика, повышения концентрационной чувствительности как в области низких, так и высоких содержаний определяемых элементов методом атомно-эмиссионного спектрального анализа.

DOI: 10.7868/S0032816213050133

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие атомно-эмиссионного спектрального анализа в последние два десятилетия происходило в направлении создания и применения новых регистрирующих устройств на основе твердотельных многоканальных полупроводниковых детекторов оптического излучения [1, с. 136; 2]. За это время широкое распространение у нас в стране получили так называемые фотодиодные линейки, которые легко монтируются в спектральные приборы (спектрографы или полихроматоры) как отечественного, так и зарубежного производства [3, 4].

Фотодиодные линейки в комплектации с компьютером и соответствующим программным обеспечением [5] позволяют совместить достоинства фотографического способа регистрации аналитической области спектра и фотоэлектрического способа фотометрирования спектральных линий, находящихся в этой области [6]. В результате модернизации морально, а иногда и технически устаревших спектральных приборов получают спектрографы нового поколения, в которых запись изображений спектров и обработка спектральной информации осуществляются на основе цифровых технологий. В связи с этим такие модернизированные приборы по сути дела становятся цифровыми спектрографами, а направление их применения в оптической спектроскопии можно обозначить как “атомно-эмиссионная цифровая спектрография”.

Время передачи и обработки информации о спектре в цифровых спектрографах, а также получение данных об интенсивностях спектральных линий и о содержании элементов в анализируе-

мой пробе (при предварительно построенных градуировочных графиках) составляет, как правило, не более 5 с после окончания времени экспозиции спектра. Поэтому целью применения цифрового спектрографа в аналитической практике зачастую является повышение производительности анализа и увеличение скорости его выполнения при сохранении возможности использования ранее разработанных методик [7–9].

Однако специфика цифровой регистрации изображения спектра с помощью фотодиодных линеек заключается в том, что условия экспозиции спектров, фотометрирования спектральных линий, а также выбор аналитического сигнала задаются целым рядом параметров. При этом целенаправленная и осознанная установка этих параметров позволяет оптимизировать условия проведения анализа для решения той или иной аналитической задачи с улучшенными показателями, такими как, например, концентрационная чувствительность, воспроизводимость, диапазон определяемых содержаний элементов, по сравнению с методиками, разработанными для фотографической или фотоэлектрической с фотоэлектронным умножителем (ф.э.у.) регистрации спектра.

### ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования выполнялись на установке МФС-8, модернизированной путем замены штатного блока регистрации, включавшего выходные щели и ф.э.у., на многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС, представляющий собой многокристальную сборку из восьми фотодиодных линеек (“ВМК-Опто-

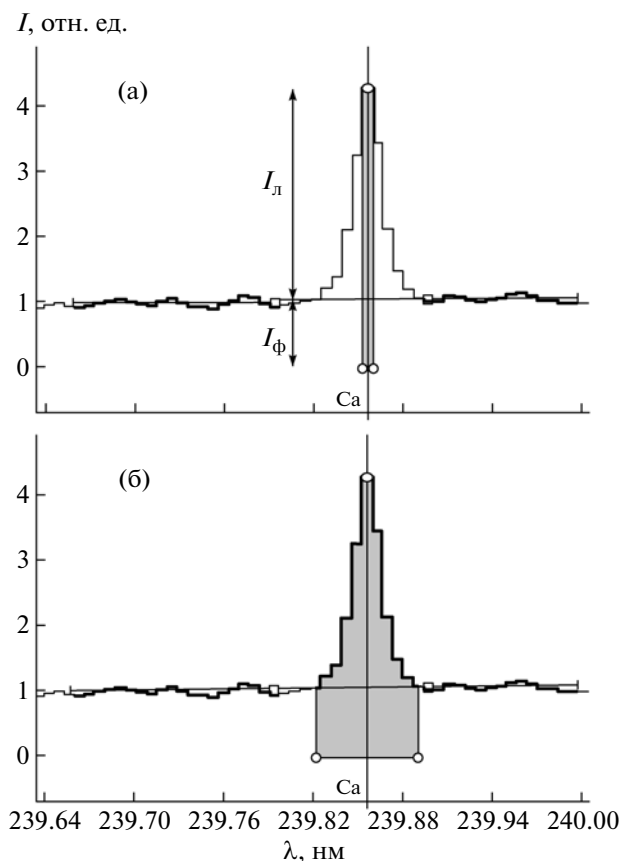


Рис. 1. Схема измерений для расчета “чистой” интенсивности  $I_d$  аналитической линии Ca 239.86 нм по центральному фотодиоду (а) и по всему контуру (б).

электроника”, Новосибирск, [www.vmk.ru](http://www.vmk.ru)), которая позволяет регистрировать спектр в интервале длин волн 197–343 нм. Управление работой регистрирующей системы, измерение интенсивностей линий, а также обработка полученных данных осуществлялись программой “Атом” [5], которой комплектуется МАЭС. Источником света в проводившихся экспериментах являлся дуговой разряд переменного тока с электропитанием от генератора ИВС-28.

### ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Важным достоинством цифровой регистрации изображения спектра является возможность автоматического учета уровня светового потока фона под спектральной линией при измерении ее интенсивности. На рис. 1а в качестве примера приведено цифровое изображение спектральной линии с интенсивностью  $I_{d+\phi}$  в максимуме 4.3 отн. ед. включая вклад фонового излучения плазмы с интенсивностью  $I_\phi$  на уровне 1 отн. ед. Точное определение уровня фона осуществляется измерением его средней интенсивности для заданного чис-

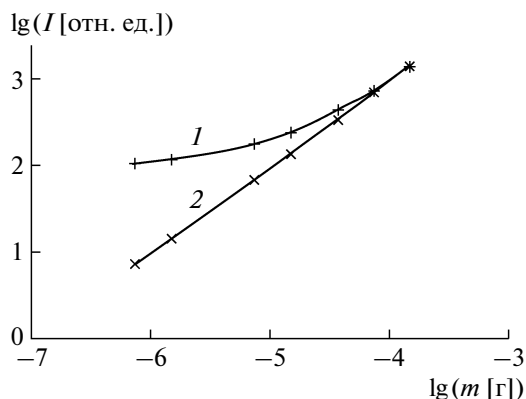
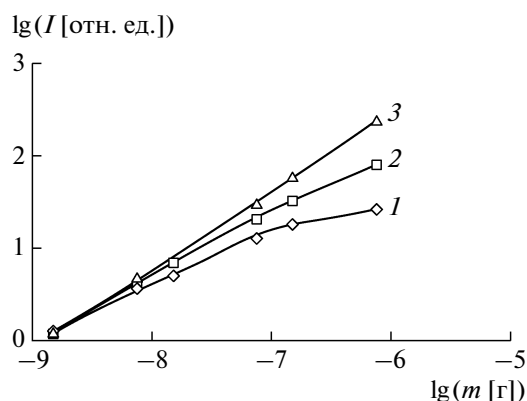


Рис. 2. Градуировочные зависимости для фосфора по аналитической линии P 255.33 нм, построенные без учета (1) и с учетом (2) фонового излучения плазмы.

ла пикселей фотодиодной линейки справа и слева от линии и последующей интерполяции ее под контур линии. При измерении интенсивности в максимуме спектральной линии по одному пикселю получаемое значение  $I_d$  после вычета фона равно 3.3 отн. ед. Таким образом, в цифровой спектрографии реализуется возможность измерения “чистой” интенсивности, регистрируемой каждым пикселем изображения спектральной линии так, как это показано на рис. 1а для центрального пикселя (максимума) линии.

На рис. 1б приведена спектрограмма, которая иллюстрирует измерение светового потока спектральной линии по всему контуру. В этом случае в расчет принимаются все пиксели фотодиодной линейки, создающие изображение линии, а интенсивность линии равна сумме интенсивностей, зарегистрированных этими пикселями. Представленные на рис. 1а и 1б варианты измерения и расчета интенсивности линии являются крайними случаями, поскольку интенсивность за вычетом уровня фона можно измерять и по одному, и по двум, и по большему числу пикселей в пределах контура линии.

Использование режима измерения “чистой” интенсивности линий при автоматическом вычитании фонового излучения позволяет расширить диапазон линейности градуировочного графика, построенного в логарифмических координатах содержания  $m$  элемента и интенсивности его аналитической линии  $I$ , в область малых содержаний определяемых элементов, что очевидно из сравнения графиков на рис. 2. Съемка спектров образцов сравнения для построения этих графиков выполнялась по известной методике [10] возбуждения спектра сухого остатка раствора солей элементов с торца угольного электрода в дуге переменного тока. Очевидно, что выполнить подобную коррекцию измеряемого аналитического сигнала при регистрации его с помощью поли-

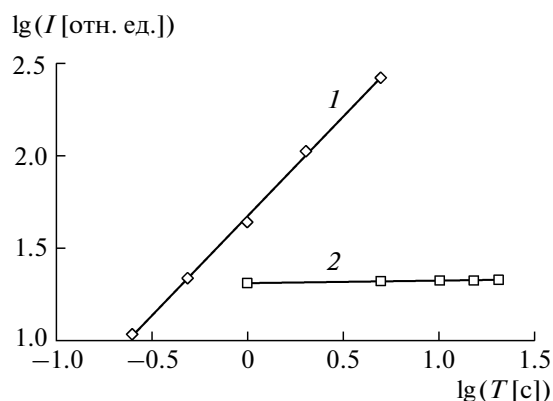


**Рис. 3.** Градуировочная зависимость для бора по аналитической линии В 249.77 нм, построенная по одному центральному фотодиоду (1), по сумме трех центральных фотодиодов (2) и по интегральной интенсивности всего контура спектральной линии (3).

хроматора и ф.э.у. затруднительно, а в фотоспектрографии для этого требуются некоторые преобразования измеряемых плотностей почернений спектральных линий и фона [11].

С помощью упомянутой выше методики возбуждения спектра были построены градуировочные графики, представленные на рис. 3, для определения содержания бора при использовании разных аналитических сигналов, а именно, интенсивности, измеренной по одному пикселю в максимуме спектральной линии (кривая 1), по сумме интенсивностей трех центральных пикселей (кривая 2) и по интегральной интенсивности (кривая 3) всего контура спектральной линии. Как видно, при использовании разных аналитических сигналов в области малых содержаний экспериментальные точки практически совпадают, а далее градуировочные графики разделяются. При этом наибольший интервал линейности и наибольшую концентрационную чувствительность имеет градуировочный график, построенный по интегральной интенсивности всего контура линии.

Следует отметить, что рассмотренный вариант построения градуировочного графика, а именно, по аналитическому сигналу, представляющему собой логарифм “чистой” интегральной интенсивности, которая прямо пропорциональна величине светового потока спектральной линии, невозможен ни в спектрометрическом (с ф.э.у.), ни в фотоспектрографическом варианте атомно-эмиссионного спектрального анализа. Это связано с тем, что в этих способах регистрации измеряемой интенсивностью является усредненная освещенность либо по ширине выходной щели спектрометра, либо по ширине фотометрической щели микрофотометра соответственно.



**Рис. 4.** Зависимость интегральной интенсивности линии Cu 223.01 нм от времени базовой экспозиции при неизменном времени полной экспозиции 20 с (1) и от времени полной экспозиции при неизменном времени базовой экспозиции 0.5 с (2).

## ЭКСПОЗИЦИЯ СПЕКТРА

Цифровая регистрация спектра с помощью МАЭС предполагает установку двух параметров его экспозиции [12]. Это, во-первых, время базовой экспозиции спектра  $T_6$ , в течение которого происходит накопление фотоэлектрического заряда на каждом пикселе фотодиодной линейки с последующей передачей информации об этом заряде в компьютер. Вторым параметром экспозиции является число спектров  $N$ , зарегистрированных с временем экспозиции  $T_6$ , которые затем усредняются, а результат представляется зарегистрированным за время полной экспозиции спектра  $T_n = NT_6$ . Таким образом, каждый зарегистрированный за время  $T_n$  спектр представляет собой упорядоченный по длинам волн (или по порядковым номерам пикселей) ряд усредненных по  $N$  измерениям (за время  $T_n$ ) значений потоков электромагнитного излучения, регистрируемых каждым пикселем фотодиодной линейки за время  $T_6$ .

Для изучения влияния времени базовой экспозиции на интенсивность спектральных линий нами были зарегистрированы спектры, возбуждаемые в дуге переменного тока с медными электродами при силе тока 3 А. Время полной экспозиции  $T_n$  во всех случаях было равно 20 с, а число спектров  $N$  было различным, а именно: 80, 40, 20, 10 и 4, что соответствует различным временам базовой экспозиции  $T_6$ , равным 0.25, 0.5, 1, 2 и 5 с. На рис. 4 линией 1 представлена зависимость интегральной интенсивности спектральной линии меди от величины  $T_6$ . Как видно, увеличение  $T_6$  ведет к пропорциональному росту регистрируемой интенсивности спектральной линии. Следует отметить, что этот рост происходит при одних и тех же условиях возбуждения спектра и при одной и той же продолжительности полной экспозиции.

зиции спектра  $T_n$ . Таким образом, при проведении анализа вблизи нижней границы области определяемых содержаний элемента возможно увеличение “чистой” интенсивности его аналитической линии за счет увеличения времени базовой экспозиции спектра.

Линией 2 на рис. 4 представлена зависимость регистрируемой интенсивности от времени полной экспозиции  $T_n$  при одном и том же времени базовой экспозиции 0,5 с. Как и следовало ожидать, увеличение  $T_n$  не ведет к увеличению регистрируемого сигнала.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Использование режима измерения “чистой” интенсивности спектральных линий при автоматическом вычитании фонового излучения позволяет расширить диапазон линейности градуировочного графика в область малых содержаний элементов с одновременным увеличением концентрационной чувствительности их определения без каких-либо специальных преобразований аналитического сигнала, необходимых в фото-спектрографии.

2. Использование в качестве аналитического сигнала интегральной интенсивности по всем пикселям контура спектральной линии позволяет получить линейный градуировочный график в области средних и больших содержаний элемента с наибольшей концентрационной чувствительностью.

3. Увеличение времени базовой экспозиции спектра позволяет пропорционально увеличить

“чистую” интенсивность аналитических линий элементов, что весьма полезно для улучшения воспроизводимости результатов анализа вблизи нижней границы определяемых содержаний и снижения пределов определения этих элементов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Золотов Ю.А., Вершинин В.И.* История и методология аналитической химии. М.: Академия, 2008.
2. *Шелпакова И.Р., Гаранин В.Г., Лабусов В.А.* // Завод. лаб. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 10. С. 3.
3. *Заякина С.Б., Путьмаков А.Н., Аношин Г.Н.* // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 5. С. 212.
4. *Сарычева Н.А., Кондрашева М.Е.* // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. С. 128.
5. *Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В.* // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спецвыпуск. С. 18.
6. *Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р.* // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697.
7. *Василенко Л.И., Пелевина Н.Г.* // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 203.
8. *Чумакова Н.Л.* // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13. № 4. С. 174.
9. *Кохановский А.Э.* // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. С. 98.
10. *Дробышев А.И., Емелина О.И.* // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 12. С. 1300.
11. *Дробышев А.И., Туркин Ю.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 30. № 6. С. 979.
12. Анализатор многоканальный эмиссионных спектров (МАЭС). Руководство пользователя ПО “Атом”. Новосибирск, 2009.