

- i ograniceniya [Atomic emission spectrometry of microwave plasma: positioning, advantages, and limitations] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 5. P. 23 – 28 [in Russian].
12. Starshinova N. P., Sedykh É. M. Ispol'zovanie mnogokanal'nogo analizatora émissionnykh spektrov MÉAS dlya rasshireniya analiticheskikh vozmozhnostei plazmennogo spektrometra ICAP 9000 [Using a multi-
- channel analyzer of a emission spectra MEAS for expanding the analytical capabilities of the plasma spectrometer ICAP 9000] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special issue. P. 61 – 63 [in Russian].
13. Pushing the boundaries of ICP performance with the iCAP 6000 Series — 66 Elements with detection limits less than 1 µg/L. <https://thermoscientific.com/images/D01567~.pdf> (accessed 01.08.2016).

УДК 543.423:543.08

## ВОЗМОЖНОСТИ МАЛОГАБАРИТНОГО СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2» В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

© И. А. Зарубин<sup>1</sup>

*Статья поступила 4 октября 2016 г.*

Приведены основные характеристики малогабаритного спектрометра «Колибри-2», описано его применение в атомно-эмиссионном анализе для расширения диапазона определяемых концентраций и круга определяемых элементов за счет возможности одновременного определения щелочных и щелочноземельных элементов методом эмиссионной фотометрии пламени, а также с применением искрового пробоотбора.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; многоканальные спектрометры; эмиссионная фотометрия пламени; линейки фотодиодов.

Развитие спектрального анализа связано с расширением круга аналитических задач, решаемых с его помощью. К ним можно отнести анализ новых объектов, увеличение числа определяемых элементов, а также расширение диапазона определяемых концентраций. Новые задачи требуют создания новых и развития существующих спектральных приборов, источников возбуждения спектра и алгоритмов обработки результатов анализа. Большинство спектральных приборов, разработанных или модернизированных компанией «ВМК-Оптоэлектроника», имеет спектральный диапазон 190 – 480 нм, спектральное разрешение 0,01 – 0,04 нм (дисперсия 0,4 – 1 нм) и относительное отверстие, определяющее светосилу прибора, менее 1/15 [1]. Указанные характеристики спектрометров не могут быть изменены, однако они позволяют решать множество задач спектрального анализа. В тех случаях, когда для анализа необходим другой спектральный диапазон или нужно регистрировать излучение низкой интенсивности, но при этом не требуется высокое спектральное разрешение, наиболее подходящим прибором может стать малогабаритный спектрометр «Колибри-2». Целью работы является знакомство специалистов с характеристиками и областями применения этого спектрометра.

Спектрометр, построенный по схеме Черни – Тернера, позволяет установить любой рабочий спектральный диапазон в интервале от 190 до 1100 нм [2].

Протяженность диапазона также может быть любой — от 70 до 1000 нм, разрешение — от 0,1 до 0,9 нм. Основные параметры спектрометра приведены в таблице.

Рабочий спектральный диапазон и разрешение существующих на данный момент спектрометров приведены на рис. 1. Здесь каждая точка соответствует ширине на полуысоте отдельной спектральной линии лампы с полым катодом ЛСП-6Э, графики получены путем аппроксимации экспериментальных данных полиномом третьей степени. Излучение на входной щели спектрометра фокусируется либо с помощью коллиматора, либо собирается из кварцевого световода фокусатором.

Система освещения входной щели основного спектрометра обычно выделяет в аналитическом промежутке определенную область, излучение которой используют для анализа. Важно, чтобы та же область попадала и в дополнительный спектрометр, которым является «Колибри-2». Для этого световод, направляющий излучение в «Колибри-2», устанавливают вблизи входной щели основного спектрометра таким образом, чтобы в оба спектрометра направлялось одно и то же излучение. Использование спектрометра «Колибри-2» в качестве дополнительного позволяет расширить круг определяемых элементов, включив в него натрий, барий и другие щелочные и щелочноземельные металлы. Например, на Екатеринбургском заводе по обработке цветных металлов «Колибри-2» используют совместно со спектрометром Baird-HA12, для регистрации аналитических линий натрия и бария. Расширение диапазона спектрометра Baird-HA12 иллюстрирует рис. 2, а. Кроме увеличения числа

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН,  
ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, Россия;  
e-mail: zarubin@vmk.ru

## Основные параметры спектрометра «Колибри-2»

Параметр	Плоская дифракционная решетка (номер модификации)							
	Нарезная					Голографическая	Нарезная	
	1	2	3	4	5	6	7	8
Частота штрихов, штр/мм	300	400	600	600	1200	1440	1500	1800
Направление угла блеска, нм	315	270	300	500	250	240	530	600
Рабочий порядок спектра	Первый							
Размер заштрихованной области, мм	$15 \times 15$				$12,7 \times 12,7$		$15 \times 15$	
Рабочий спектральный диапазон, нм	190 – 1100	190 – 940	200 – 670	390 – 860	190 – 430	190 – 360	440 – 600	470 – 590
Спектральное разрешение, нм	1	0,7	0,4	0,25	0,17	0,2	0,1	
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	30,9	24	14,4	7,8	7,2	5,3	4,3	
Уровень рассеянного света, %	0,05							
Фокусное расстояние, мм	100							
Относительное отверстие	1:6			1:8			1:6	
Динамический диапазон	$10^4$							

определяемых элементов, применение «Колибри-2» позволяет использовать дополнительные аналитические линии, что расширяет диапазон определяемых концентраций. В частности, на Алмалыкском ГМК, где для анализа используют комплекс «Гранд-Поток», с помощью спектрометра «Колибри-2» расширен диапазон определяемых концентраций серебра за счет регистрации линий разной чувствительности. Спектрометр «Гранд» регистрирует аналитическую линию 328 нм, а спектрометр «Колибри-2» — менее чувствительную линию 546 нм (см. рис. 2, б).

При определении ряда элементов методом эмиссионной фотометрии пламени с помощью «Колибри-2» можно модернизировать систему регистрации существующих фотометров либо использовать пламенный фотометр «Павлин», включающий спектрометр «Колибри-2». Применение спектрометра «Колибри-2» позволяет проводить одновременное (за одну регистрацию) определение щелочных элементов (Li, Na, K, Rb) и Ca [3, 4]. На Новосибирском заводе

химконцентратов используют как модернизированный с помощью «Колибри-2» пламенный фотометр «С-115» для контроля содержания лития в технологи-

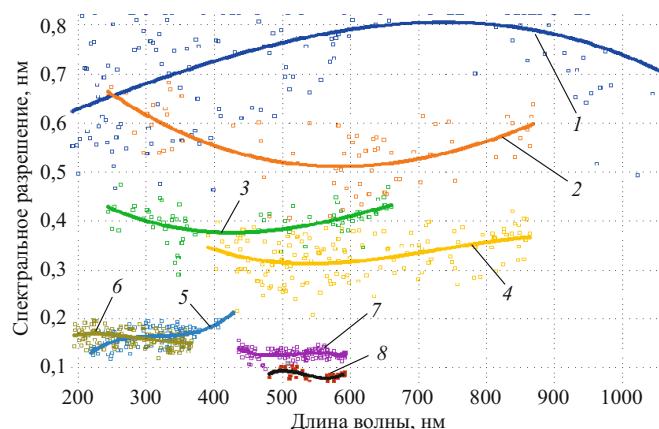


Рис. 1. Спектральное разрешение и спектральный диапазон собранных спектрометров «Колибри-2» (цифрами обозначены модификации в соответствии с таблицей)

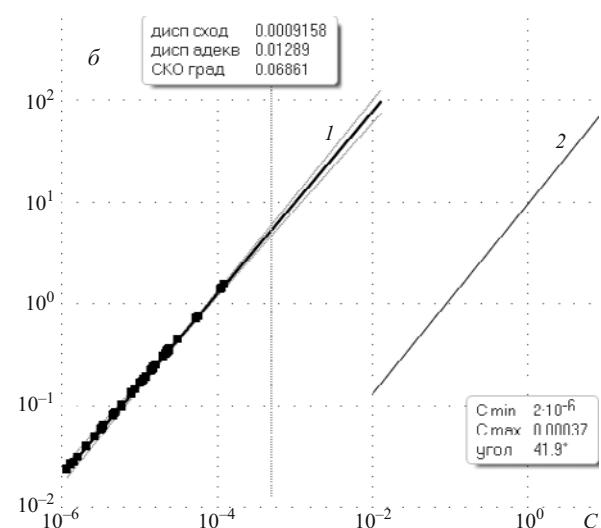
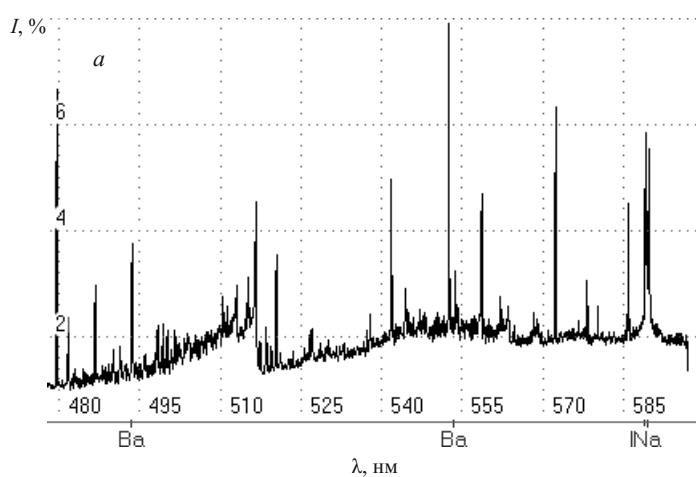
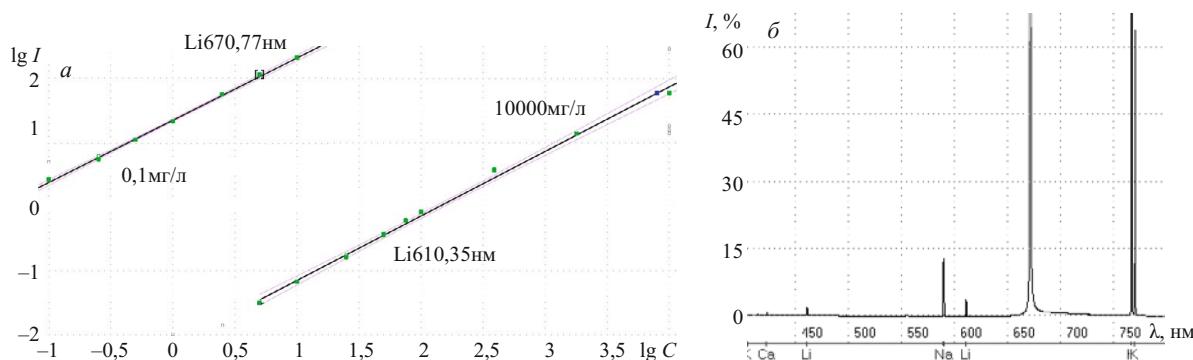
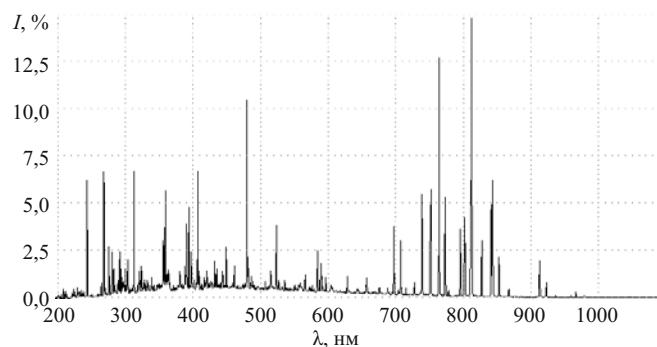


Рис. 2. Участок спектра родиевого СОП Рд5, зарегистрированного спектрометром «Колибри-2» (а) и градуировочные графики для определения Ag в геологических пробах (б): 1 — по линии Ag 328 нм, зарегистрированной спектрометром «Гранд»; 2 — по линии Ag 546 нм, зарегистрированной спектрометром «Колибри-2»



**Рис. 3.** Градуировочные графики для определения лития методом эмиссионной фотометрии пламени с применением спектрометра «Колибри-2» (а) и участки спектра, содержащие аналитические линии одновременно определяемых элементов (б)



**Рис. 4.** Атомно-эмиссионный спектр образца золота, зарегистрированный при искровом пробоотборе

ческих растворах с диапазоном определяемых концентраций, составляющих шесть порядков величины (рис. 3, а), так и спектрометр «Павлин» для одновременного определения Na, K и Ca в литиевых растворах с пределом обнаружения указанных элементов на уровне  $0,001 \text{ мг}/\text{дм}^3$  (см. рис. 3, б).

Компактность прибора и возможность вводить в него излучение с помощью волоконно-оптического кабеля позволяет использовать спектрометр в устройстве искрового пробоотбора [5]. Под действием искрового разряда в аргоновой среде пробы испаряется и поток аргона направляет аэрозоль из твердых частиц испаренного вещества в индуктивно-связанную плазму, возбуждающую атомно-эмиссионный спектр. Спектрометр «Колибри-2» регистрирует излучение в диапазоне 190 – 1100 нм, возбуждаемое искровым разрядом в аргоне, пример зарегистрированного спектра показан на рис. 4. По данному излучению контролируют стабильность аналитического сигнала.

Таким образом, спектрометр «Колибри-2», обладая широкими возможностями изменения своих оптических характеристик, в частности, спектрального разрешения от 0,1 до 0,9 нм и спектрального диапазона в пределах 190 – 1100 нм, позволяет решать ряд новых задач спектрального анализа. С его помощью диапазон определяемых концентраций щелочных и щелочноземельных элементов методом эмиссионной фотометрии пламени расширен до шести порядков величины с пределом обнаружения от  $0,001 \text{ мг}/\text{дм}^3$ .

У спектрометров, используемых в атомно-эмиссионном анализе, расширен рабочий диапазон длин волн, благодаря этому к определяемым элементам добавлены натрий, калий, барий, а в спектральном комплексе «Гранд-Поток» увеличен диапазон определяемых концентраций серебра за счет регистрации спектрометром «Колибри-2» линии меньшей чувствительности. Кроме этого, вариант спектрометра с наиболее широким рабочим спектральным диапазоном (190 – 1100 нм) нашел применение в устройствах искрового пробоотбора.

## ЛИТЕРАТУРА

- Лабусов В. А. Приборы и комплексы для атомно-эмиссионного спектрального анализа компании «ВМК-Оптоэлектроника». Современное состояние / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 12 – 21.
- Лабусов В. А., Пут’маков А. Н., Саушкин М. С. и др. Многоканальный спектрометр «Колибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 35 – 39.
- Матвеева А. Г., Гапеева С. И. Применение многоканального спектрометра «Колибри-2» для анализа литиевых соединений методом пламенной фотометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 90 – 94.
- Шабанова Е. В., Зак А. А., Погудина Г. А. и др. Использование спектрометра «Колибри-2» для определения Na, K, Li и Rb в геохимических объектах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 98 – 104.
- Медведев Н. С., Кукарин В. Ф., Сапрыйкин А. И. Оптимизация условий электроразрядного отбора проб при анализе сталей и сплавов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой / Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 1. С. 38 – 46.

## REFERENCES

1. Labusov V. A. Pribory i kompleksy dlya atomno-émissionnogo spektral'nogo analiza kompanii «VMK-Optoélektronika». Sovremennoe sostoyanie [Devices and Systems for Atomic Emission Spectroscopy Produced by “VMK-Optoelektronika”: State-of-the-Art] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N. 1. Part II. P. 12 – 21 [in Russian].
2. Labusov V. A., Put'makov A. N., Saushkin M. S., et al. Mnogokanal'nyi spektrometr «Kolibri-2» i ego ispol'zovanie dlya odnovremennogo opredeleniya shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh metallov metodom plamennoi fotometrii [Multichannel spectrometer “Kolibri-2” and application of the spectrometer for the simultaneous determination of the alkali and alkaline earth elements by flame photometry] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special issue. P. 35 – 39 [in Russian].
3. Matveeva A. G., Gapeeva S. I. Primenenie mnogokanal'nogo spektrometra «Kolibri-2» dlya analiza litievykh soedinenii metodom plamennoi fotometrii [The use of a multichannel spectrometer “Kolibri-2” for the

- analysis of lithium compounds by flame photometry] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 90 – 94 [in Russian].
4. Shabanova E. V., Zak A. A., Pogudina G. A., et al. Ispol'zovanie spektrometra Kolibri-2 dlya opredeleniya Na, K, Li i Rb v geokhimicheskikh ob'ektakh [The Use of a Kolibri-2 Spectrometer in Determination of Na, K, Li and Rb in Geochemical Objects] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 98 – 104 [in Russian].
5. Medvedev N. S., Kukarin V. F., Saprykin A. I. Optimizatsiya uslovii elektrorazryadnogo otbora prob pri analize stalei i splavov metodom atomno-émisionnoi spektrometrii s induktivno svyazannoi plazmoy [Optimization of electro-discharge sampling in the analysis of steels and alloys by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma] / Analit. Kontrol'. 2011. Vol. 15. N 1. P. 38 – 46 [in Russian].

УДК 543.4,539.23,681.785.557

## ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПОДАВЛЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ НЕРАБОЧИХ ПОРЯДКОВ СПЕКТРА В СПЕКТРОМЕТРАХ С ДИФРАКЦИОННОЙ РЕШЕТКОЙ

© З. В. Семенов<sup>1</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2</sup>, И. А. Зарубин<sup>1,2</sup>, Г. В. Эрг<sup>3</sup>

*Статья поступила 25 октября 2016 г.*

Представлен расчет конфигурации комбинированного оптического фильтра для подавления (отражения) излучения нерабочих порядков спектра в спектрометрах с дифракционной решеткой. Комбинированный фильтр состоит из подложки с нанесенными отрезающими светофильтрами на основе многослойных оптических покрытий. Расчет учитывает допуски на ширину спектральных переходов в спектрах фильтров и точность позиционирования фильтров на подложке. Расчитан и изготовлен фильтр для подавления излучения нерабочих порядков дифракционного спектра, получаемого с помощью малогабаритного спектрометра «Колибри-2» с рабочим спектральным диапазоном 190 – 1100 нм. Созданный фильтр подавляет интенсивность излучения нерабочих порядков спектра не менее чем в  $2 \cdot 10^4$  раз. Обнаружены артефакты в спектре, вызванные преломлением излучения на краях многослойных покрытий, и предложен способ уменьшения этого негативного эффекта.

**Ключевые слова:** фильтры порядков; отрезающие светофильтры; многослойные диэлектрические покрытия; контроль напыления; спектрофотометрия; тонкие пленки.

В настоящее время расширяется применение спектрометра «Колибри-2», созданного на основе плоской дифракционной решетки по оптической схеме Черни – Тернера, в методах эмиссионной фотометрии пламени, спектрофотометрии и других [1]. Известно, что в спектрометрах с дифракционными решетками наблюдаются спектры различных порядков [2] и возможно наложение на первый рабочий порядок дифракционного спектра, регистрируемого «Колибри-2», более высоких нерабочих порядков. Это происходит в спектрометрах с рабочим спектральным диапазоном  $[\lambda_{\min}; \lambda_{\max}]$ , если  $2\lambda_{\min} < \lambda_{\max}$ . Такое наложение делает сложным анализ зарегистрированных спектров — в линейчатых спектрах появляются линии нерабочих порядков, которые могут накладываться на аналитические линии, а в случае сплошных спектров работа вообще становится невозможной. Существует восемь вариантов исполнения спектрометра «Колиб-

ри-2» по рабочему спектральному диапазону и разрешению [3], включающие диапазоны с  $2\lambda_{\min} < \lambda_{\max}$ , а значит, присутствуют наложения порядков. Например, в спектрометре «Колибри-2» со спектральным диапазоном 190 – 1100 нм наряду с первым порядком спектра можно наблюдать спектры нерабочих порядков до пятого включительно, которые могут затруднять расшифровку спектров и вносить погрешности в проводимые измерения.

Одним из наиболее перспективных методов исключения попадания излучения нерабочих порядков дифракционного спектра на фоточувствительную поверхность линейки фотодетекторов в малогабаритных спектрометрах является установка перед ней отрезающих светофильтров на основе многослойных покрытий, которые отражают излучение в коротковолновой области и пропускают в длинноволновой (рис. 1). Если область отражения фильтра включает видимый диапазон длин волн, то такой фильтр также называют «холодным зеркалом». Данные фильтры представляют собой многослойные диэлектрические пленки, которые формируют необходимый спектр пропускания благодаря многолучевой интерференции внутри сло-

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН,  
ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия;  
e-mail: info@vmk.ru

<sup>2</sup> Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, Россия.

<sup>3</sup> Институт лазерной физики СО РАН, г. Новосибирск, Россия.