

УДК 543.423

СВЕТОСИЛА И СПЕКТРАЛЬНОЕ РАЗРЕШЕНИЕ СПЕКТРОМЕТРОВ «ГРАНД», «ГРАНД-1500» И СТЭ-1

© А. А. Дзюба¹, В. А. Лабусов^{1,2}, И. Е. Васильева³, Е. В. Шабанова³*Статья поступила 8 ноября 2016 г.*

Представлены результаты измерения светосилы, обратной линейной дисперсии и спектрального разрешения в области 235 – 344 нм спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1, работающих в составе сцинтилляционного атомно-эмиссионного комплекса совместно с электродуговой установкой для анализа порошковых проб по способу просыпки-вдувания «Поток». Разрешение спектрометра «Гранд-1500» в 1,5 – 2 раза превосходит разрешение остальных рассмотренных спектрометров. В V порядке дифракции разрешение спектрометров «Гранд» и СТЭ-1 практически одинаково, а в IV порядке разрешение спектрометра «Гранд» существенно лучше, чем СТЭ-1. Светосила спектрометра «Гранд» в области 240 – 270 нм на порядок величины превосходит СТЭ-1, а в окрестности 342 нм — в 4 раза. Светосила спектрометра «Гранд-1500» в окрестности 240 нм несколько превосходит СТЭ-1, на 267 нм — меньше в 2 раза, а на 342 нм — в 5 раз.

Ключевые слова: МАЭС; спектрометр; дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия; спектральное разрешение; светосила.

При анализе геологических проб методом атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) к спектрометрам предъявляются особые требования. Одним из таких требований является высокое спектральное разрешение, так как атомно-эмиссионные спектры, получаемые при возбуждении геологических проб, часто содержат большое количество спектральных линий. В то же время для экспрессного и высокочувствительного определения благородных металлов используют способ сцинтилляционной АЭС. Для реализации этого способа необходимо регистрировать спектры со временем базовой экспозиции, сопоставимым с длительностью вспышек (сцинтилляций) [1], которая составляет 10^{-4} – 10^{-3} с [2, с. 115]. Это выдвигает повышенные требования к спектрометрам по светосиле.

В настоящее время в аналитических лабораториях России для АЭС широко используют спектрографы СТЭ-1 [3 – 5]. Эти спектральные приборы справедливо считаются одними из самых высокоразрешающих и светосильных приборов, произведенных в СССР. Около 40 из них модернизированы с помощью анализаторов МАЭС [6]. Кроме того, расширяется использование спектрометров серии «Гранд» производства компании «ВМК-Оптоэлектроника» [7, 8] и встает вопрос: какой из спектральных приборов наиболее подходит для решения задач сцинтилляционной АЭС.

Цель работы — экспериментальное определение светосилы, обратной линейной дисперсии и спек-

трального разрешения спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1, а также сравнение этих характеристик. Для получения спектров использовали широко применяемую в сцинтилляционной АЭС электродуговую установку для анализа порошковых проб по способу просыпки-вдувания «Поток».

Использование анализаторов МАЭС с одинаковыми линейками фотодетекторов в качестве системы регистрации спектров дает возможность корректного сравнения таких характеристик спектрометров, как интенсивность спектральных линий, обратная линейная дисперсия (ОЛД) и спектральное разрешение. Для измерения интенсивностей спектральных линий на всех исследуемых спектрометрах были установлены быстродействующие анализаторы МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 [9], ширина входной щели спектрометров — 15 мкм, ее высота для спектрометра СТЭ-1 — 4 мм, «Гранд» — 5 мм, а для «Гранд-1500» — 7 мм. В качестве источника излучения применяли электродуговую установку для анализа порошковых проб по способу просыпки-вдувания «Поток» [10]. Режим работы установки, оптимизированный для сцинтилляционной АЭС [11]: дуга переменного непрерывного тока ± 22 А с частотой 100 Гц; обжиг электродов — 30 А в течение 2 с. Ввод излучения в спектрометры осуществлялся трехлинзовой оптической системой с использованием ахроматических конденсоров производства компании «ВМК-Оптоэлектроника» [12]. Спектры регистрировали в течение 16,5 с при времени базовой экспозиции 1 мс. Были проанализированы геологические и технологические пробы различного состава. Навеску 150 мг исследуемого образца равномерно рассыпали на транспортере и подавали в дуговой разряд со скоростью 13 мм/с.

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

² Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

³ Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия.

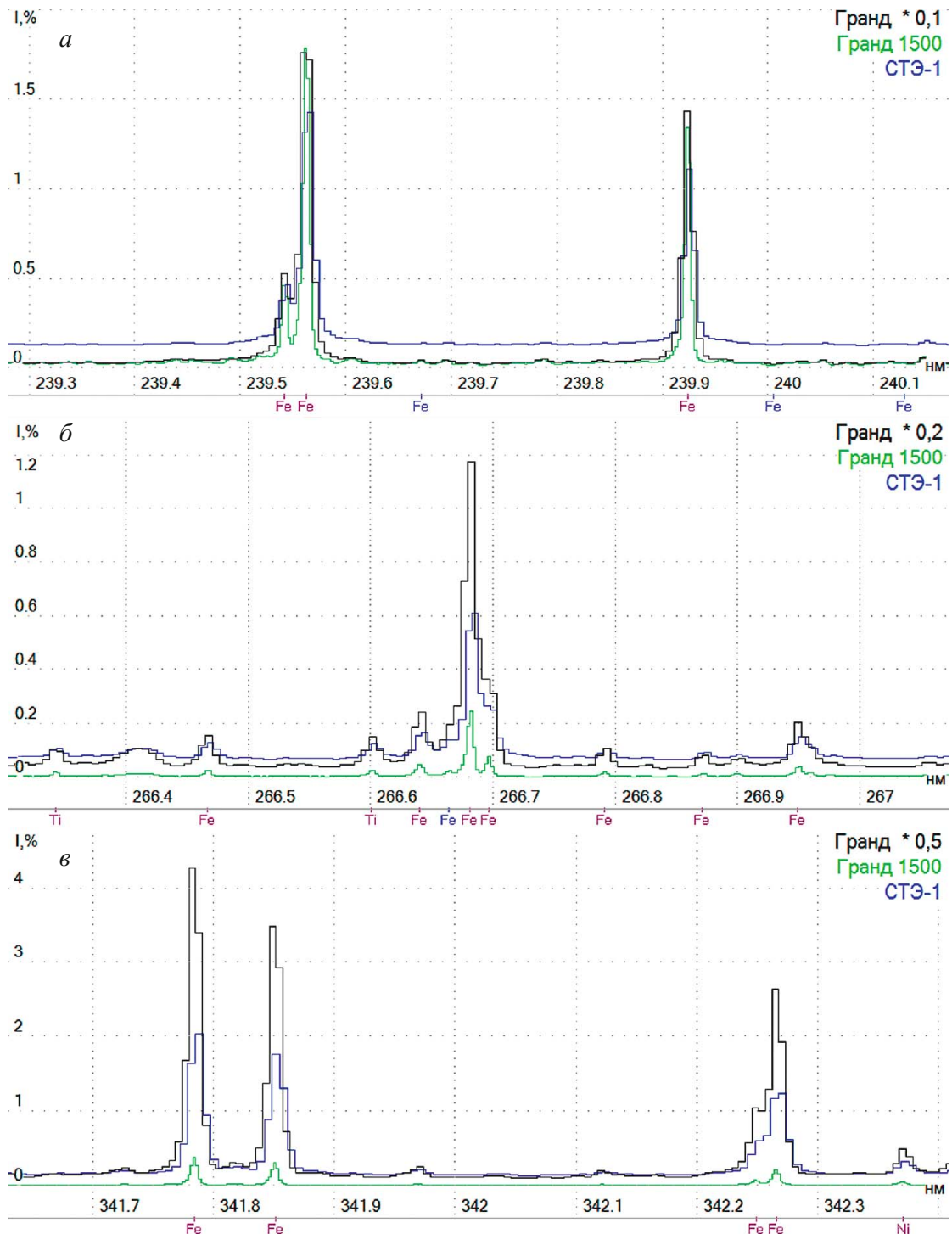


Рис. 1. Фрагменты спектров, зарегистрированных спектрометрами «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1, полученные при возбуждении порошковой геологической пробы «СЛ35» в установке «Поток»; спектры, полученные с использованием спектрометра «Гранд», умножены на коэффициенты: 0,1 в области 240 нм (*a*); 0,2 в области 267 нм (*б*); 0,5 в области 342 нм (*в*)

Интенсивность спектральных линий определяли по двум фотоячейкам в окрестности максимума линии полученных интегральных спектров.

ОЛД и спектральное разрешение спектрометра «Гранд-1500» измеряли отдельно с применением анализаторов МАЭС с линейками БЛПП-369. Полученные данные сравнивали с данными для спектрометров «Гранд» и СТЭ-1 из работы [8].

На рис. 1 представлены фрагменты спектров одной из исследованных геологических проб с условным названием «СЛ35». Для наглядности спектры, зарегистрированные спектрометром «Гранд», были умножены на коэффициенты. Видно, что в окрестностях 240 и 267 нм (см. рис. 1, *a*, *б*) по интенсивности линий спектрометр «Гранд» на порядок величины превосходит СТЭ-1, а в окрестности 342 нм — 4 раза.

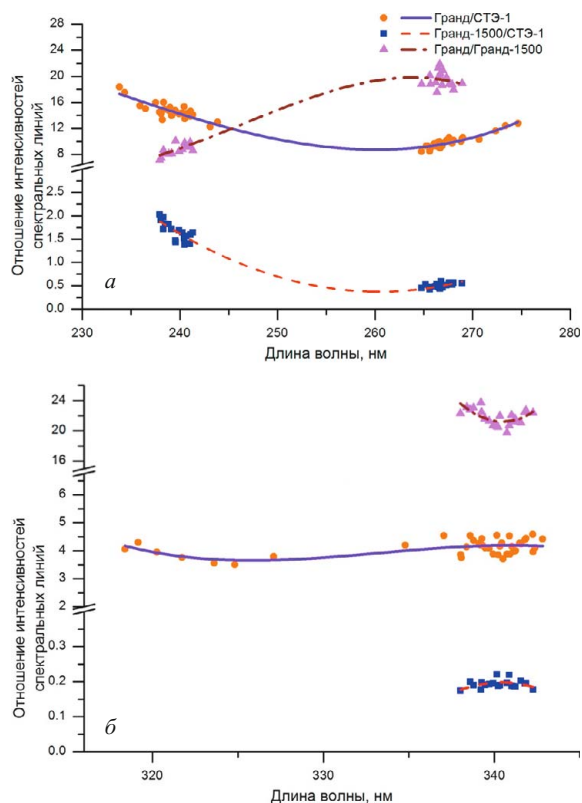


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивностей спектральных линий, зарегистрированных спектрометрами «Гранд» и СТЭ-1, «Гранд-1500» и СТЭ-1, «Гранд» и «Гранд-1500», от длины волны для спектральных диапазонов: *a* — 235 – 275 нм (V порядок дифракции спектрометра СТЭ-1); *б* — 320 – 345 нм (IV порядок дифракции спектрометра СТЭ-1)

«Гранд-1500» в окрестности 240 нм несколько превосходит СТЭ-1 по интенсивности линий, на 267 нм уступает ему в 2 раза, а на 342 нм — в 5 раз. На рис. 1 также виден увеличенный спектральный фон спектрометра СТЭ-1 по сравнению с исследованными спектрометрами во всех трех фрагментах спектра, что может негативно сказаться на отношении сигнал/шум измеряемых интенсивностей спектральных линий в сцинтилляционной АЭС. На рис. 2 и в таблице представлены зависимости отношения интенсивностей спектральных линий спектрометров «Гранд» к СТЭ-1, «Гранд-1500» к СТЭ-1 и «Гранд» к «Гранд-1500» от длины волны.

ОЛД вычисляли из калибровки спектрометра по длинам волн, т.е. из сопоставления длины волны и номера фотоячейки на линейке фотодетекторов. На рис. 3, *a* представлена зависимость ОЛД исследуемых спектрометров от длины волны. Видно, что во всем исследованном диапазоне длин волн показатель ОЛД у спектрометра «Гранд-1500» лучше, чем у СТЭ-1 и «Гранд». В V порядке дифракции у спектрометра СТЭ-1 показатель ОЛД лучше, чем «Гранд», минимальное и максимальное отличия составляют 5 и 11 % соответственно. В IV порядке ОЛД спектрометра «Гранд» лучше, чем СТЭ-1, на 15 – 17 %.

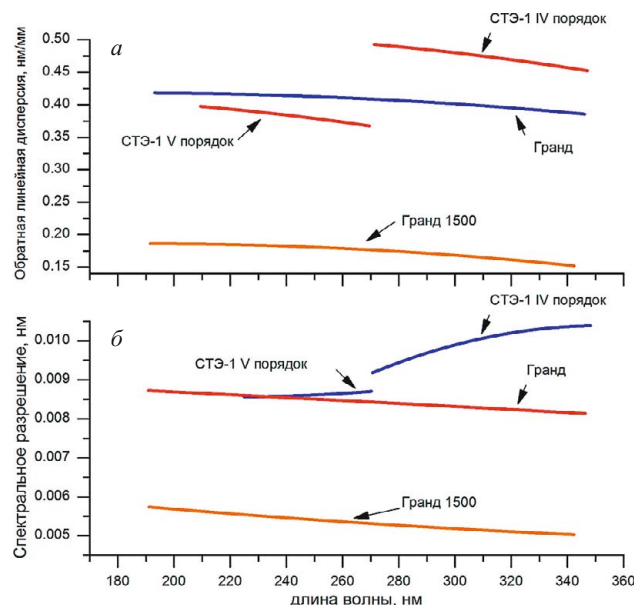


Рис. 3. Зависимость обратной линейной дисперсии (*a*) и спектрального разрешения (*б*) спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1 от длины волны при ширине входной щели 15 мкм

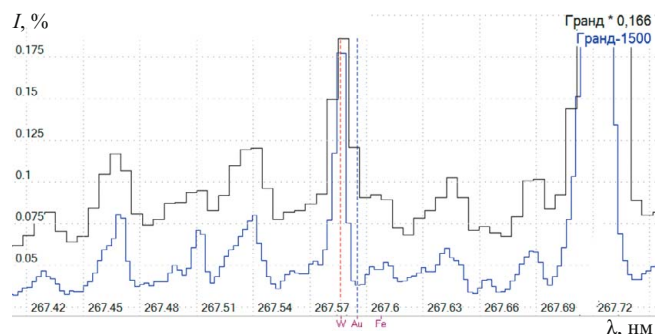


Рис. 4. Фрагмент спектров, зарегистрированных спектрометрами «Гранд» и «Гранд-1500», полученный при возбуждении ГСО СГХМ-4 в установке «Поток» (спектр, полученный с использованием спектрометра «Гранд», умножен на коэффициент 0,166)

Разрешение спектрометров характеризовалось шириной спектральных линий на полувысоте. Подробно способ вычисления описан в работе [8]. На рис. 3, *б* приведены зависимости ширины спектральных линий от длины волны спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1. Видно, что разрешение спектрометра «Гранд-1500» в 1,5 – 2 раза превосходит разрешение рассматриваемых спектрометров. В V порядке дифракции разрешение спектрометров СТЭ-1 и «Гранд» практически одинаково, а в IV порядке разрешение спектрометра «Гранд» существенно лучше, чем СТЭ-1.

На рис. 4 приведены фрагменты спектров государственного стандартного образца алюмосиликатных рыхлых отложений СГХМ-4, зарегистрированных спектрометрами «Гранд» и «Гранд-1500». Спектр, полученный с использованием спектрометра «Гранд»,

Отношение интенсивностей спектральных линий спектрометров «Гранд» и СТЭ-1, «Гранд-1500» и СТЭ-1, «Гранд» и «Гранд-1500» на длинах волн линий ряда элементов

Номер линейки	Спектральный диапазон, нм	Регистрируемые линии		Отношение интенсивностей спектральных линий		
		Элемент	Длина волны, нм	«Гранд»/СТЭ-1	«Гранд-1500»/СТЭ-1	«Гранд»/Гранд-1500
1	233,4 – 244,1	As	234,984	17	—	—
		Te	238,325	15	1,8	8,1
		Te	238,578	15	1,8	8,2
		Au	242,795	13	1,3	10
		Si	243,515	13	1,2	11
2	265,1 – 275,3	Pt	265,945	9,4	0,47	20
		Au	267,595	9,8	0,53	19
		Fe	267,906	9,9	0,55	19
		Ta	271,467	11	—	—
		W	272,435	12	—	—
3	315,9 – 329,1	Mo	320,883	4,2	—	—
		Ir	322,078	4,1	—	—
		Fe	322,578	4,1	—	—
		Zr	324,105	4,0	—	—
		Pd	324,27	4,0	—	—
		Mn	325,841	4,0	—	—
		Mn	325,841	4,0	—	—
		Sb	326,758	4,0	—	—
		Ag	328,068	4,1	—	—
		Zn	334,557	4,4	—	—
4	334,4 – 347,2	Ag	338,289	4,5	0,18	23
		Ti	338,376	4,5	0,18	23
		Rh	339,685	4,6	0,20	21
		Fe	339,993	4,6	0,20	21
		Pd	340,458	4,6	0,20	21
		Pd	342,124	4,6	0,19	22
		Ni	342,371	4,6	0,18	23
		Rh	343,489	4,6	—	—
		Ru	343,673	4,5	—	—

умножен на коэффициент 0,166. В нем видно спектральное наложение линии W I 267,5867 нм на линию Au I 267,595 нм из-за недостаточного спектрального разрешения спектрометра «Гранд». В спектре, полученном с использованием спектрометра «Гранд-1500», спектрального наложения линии W на линию Au не наблюдается, так как его разрешение на этой длине волны лучше, чем у спектрометра «Гранд», примерно в 2 раза.

Таким образом, экспериментально измерены светосила, обратная линейная дисперсия и спектральное разрешение в спектральной области 235 – 344 нм спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1, работающих совместно с электродуговой установкой для анализа порошковых проб по способу просыпки-вдувания «Поток» в составе комплекса для сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии.

В исследованных диапазонах длин волн сравнение измеренных характеристик приборов указывает на преимущество спектрометра «Гранд» по светосиле в 5 – 20 раз. Благодаря высокой интенсивности спектральных линий он будет более чувствительным к слабым сигналам и, соответственно, будет обеспечивать меньшие пределы обнаружения элементов. Если потребуется в два раза лучшее спектральное разрешение для разделения линий, и достаточно будет светосилы

на порядок величины меньше, то следует использовать спектрометр высокого разрешения «Гранд-1500».

ЛИТЕРАТУРА

1. Дзюба А. А., Лабусов В. А., Бабин С. А. Оптимизация базовой экспозиции твердотельного детектора излучения в сцинтилляционном атомно-эмиссионном спектральном анализе / Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 1. С. 6 – 12.
2. Райхбаум Я. Д. Физические основы спектрального анализа. — М.: Наука, 1980. — 159 с.
3. Тарасов К. И., Хохлов В. В. Новый дифракционный спектрограф СТЭ-1 и его спектроаналитические возможности. — Л.: Ленингр. Дом науч.-техн. пропаганды, 1963. Вып. 1. — 23 с.
4. Тарасов К. И. Спектральные приборы. — Л.: Машиностроение, 1977. — 367 с.
5. Хохлов В. В. Многоэлементный спектральный анализ в геологии. — Л.: Недра, 1986. — 200 с.
6. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Зарубин И. А. Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 15 – 20.
7. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Бехтерев А. В. Новый многоканальный спектрометр для атомно-эмиссионного спектрального анализа в диапазоне длин волн 190 – 450 нм / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 135 – 140.
8. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
9. Бабин С. А., Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Дзюба А. А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 108 – 113.

10. **Гаранин В. Г., Ращенко В. В.** Программируемые генераторы для возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 54 – 58.
11. **Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Васильева И. Е.** Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 24 – 33.
12. **Зарубин И. А., Лабусов В. А., Бокк Д. Н.** Оптимальная система освещения входной щели многоканальных спектрометров «Гранд» и «Экспресс» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 114 – 116.
6. **Labusov V. A., Garanin V. G., Zarubin I. A.** Novye spektral'nye komplekсы na osnove analizatorov MAÉS [New spectral systems based on MAES analyzers] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 15 – 20.
7. **Labusov V. A., Put'makov A. N., Bekhterev A. V.** Novyi mnogokanal'nyi spektrometr dlya atomno-émisionnogo spektral'nogo analiza v diapazone dlin voln 190 – 450 nm [A new multichannel spectrometer for atomic-emission spectrometry at 190 – 450 nm wavelengths] / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 135 – 140.
8. **Labusov V. A., Put'makov A. N., Zarubin I. A., Garanin V. G.** Novye mnogokanal'nye opticheskie spektrometry na osnove analizatorov MAÉS [New multichannel optical spectrometers based on MAES analyzers] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 7 – 13 [in Russian].
9. **Babin S. A., Labusov V. A., Selyunin D. O., Dzyuba A. A.** Bystrodeistvuyushchie analizatory MAÉS na osnove lineek BLPP-2000 [BLPP-2000 array based high-speed multichannel analyzers of atomic emission spectra] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 108 – 113 [in Russian].
10. **Garanin V. G., Rashchenko V. V.** Programmiruemye generatory dlya vzbuzhdeniya atomno-émisionnykh spektrov «Sharovaya molniya» [“Thunderball” programmable generators for atomic-emission spectra excitation] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 54 – 58 [in Russian].
11. **Shabanova E. V., Bus'ko A. E., Vasil'eva I. E.** Dugovoi sntillyatsionnyi atomno-émisionnyi analiz poroshkovykh prob pri ispol'zovanii MAÉS s vysokim vremennym razresheniem [Scintillation arc atomic emission analysis of powder samples using MAES with high temporal resolution] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 24 – 33 [in Russian].
12. **Zarubin I. A., Labusov V. A., Bokk D. N.** Optimal'naya sistema osveshcheniya vkhodnoi shcheli mnogokanal'nykh spektrometrov «Grand» i «Ékspress» [Optimum system for illuminating the entrance slit of Grand and Ékspress multichannel spectrometers] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 114 – 116 [in Russian].

REFERENCES

1. **Dzyuba A. A., Labusov V. A., Babin S. A.** Optimizatsiya bazovoi ékspozitsii tverdotel'nogo detektora izlucheniya v stintillyatsionnom atomno-émisionnom spektral'nom analize [Basic exposure time optimization of a solid-state radiation detector in scintillation atomic emission spectrometry] / Analit. Kontrol'. 2015. Vol. 19. N 1. P. 6 – 12 [in Russian].
2. **Raikhbaum Ya. D.** Fizicheskie osnovy spektral'nogo analiza [Physical basis of spectral analysis]. — Moscow: Nauka, 1980. — 159 p. [in Russian].
3. **Tarasov K. I., Khokhlov V. V.** Novyi difraktsionnyi spektrograf STÉ-1 i ego spektroanaliticheskie vozmozhnosti [New diffraction spectrograph STE-1 and its range of analytical capabilities]. — Leningrad: Izd. Leningr. Dom nauch.-tekhn. propagandy, 1963. Issue 1. — 23 p. [in Russian].
4. **Tarasov K. I.** Spektral'nye pribory [Spectral devices]. — Leningrad: Mashinostroenie, 1977. — 367 p. [in Russian].
5. **Khokhlov V. V.** Mnogoélementnyi spektral'nyi analiz v geologii [Multi-element spectral analysis in geology]. — Leningrad: Nedra, 1986. — 200 p. [in Russian].

УДК 543.423

АНАЛИЗАТОРЫ МАЭС ДЛЯ СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД» С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ В ОБЛАСТИ 258 – 269 нм

© С. А. Бабин¹, В. А. Лабусов^{1,2}, Д. О. Селюнин¹, А. А. Дзюба^{1,2}

Статья поступила 4 октября 2016 г.

Создан быстродействующий многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС для спектрометра «Гранд» с комбинированной гибридной сборкой из 12 линеек фотодетекторов БЛПП-369М1 (регистрируемый диапазон — 190 – 350 нм) и одной линейки БЛПП-2000 (регистрируемый диапазон — 258 – 269 нм). Минимальное время экспозиции составляет 3 мс. Показано, что при базовом времени экспозиции 3 мс отношение сигнал/шум вспышек аналитической спектральной линии золота Au 267,595 нм при их регистрации линейкой БЛПП-2000 в среднем в 10 раз выше значений, полученных с использованием линейки БЛПП-369М1.

Ключевые слова: спектроскопия с временным разрешением; атомно-эмиссионный спектральный анализ; порошковые геологические пробы; сцинтилляция; твердотельные детекторы излучения; снижение пределов обнаружения элементов.

В настоящее время для определения микропримесей в порошковых пробах способом сцинтилляционной

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

² Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС) все шире используют спектральный комплекс «Гранд-Поток» [1] с регистрацией последовательностей спектров быстродействующими многоканальными анализаторами эмиссионных спектров (МАЭС) [2]. Вследствие неравномерности распределения определяемых элементов, например, благородных металлов, в частицах