

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-117-121

ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЛОГАБАРИТНЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ С ДИФРАКЦИОННЫМИ РЕШЕТКАМИ РАЗНЫХ ТИПОВ

© Игорь Александрович Зарубин^{1,2,3}, Владимир Александрович Лабусов^{1,2,3}, Сергей Александрович Бабин^{1,3}

¹ Институт автоматизации и электротехники СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

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

³ ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: zarubin@vmk.ru

Статья поступила 25 сентября 2018 г. Поступила после доработки 20 октября 2018 г. Принята к публикации 25 ноября 2018 г.

Современные малогабаритные спектрометры построены в основном по схеме Черни – Тернера с плоской дифракционной решеткой, а для получения максимальной светосилы в ущерб разрешению — по схеме с вогнутой дифракционной решеткой с плоским полем. В таких спектрометрах спектр регистрирует линейка фотодетекторов. Цель работы — информирование специалистов о характеристиках разработанных авторами малогабаритных спектрометров, отличающихся использованием для регистрации спектров бескорпусных линеек фотодетекторов, что исключает переотражение излучения от покровного стекла линеек и снижает уровень фонового излучения, а также герметичностью корпусов спектрометров для повышения срока их службы. Приведены параметры модификаций спектрометра, построенного по схеме Черни – Тернера, основные достоинства которого — низкий уровень рассеянного света внутри прибора и одинаковое спектральное разрешение во всем рабочем диапазоне. Рабочее относительное отверстие в схеме Черни – Тернера ограничено абберациями значением 1/6. С большим относительным отверстием позволяет работать схема с плоским полем. По такой схеме разработаны три модификации спектрометра, дано описание их основных параметров. Приведены результаты экспериментального сравнения светосилы и спектрального разрешения спектрометров с разными оптическими схемами. Представлены примеры использования разработанных спектрометров. Приборы, построенные по схеме Черни – Тернера, используют в атомно-эмиссионном и атомно-абсорбционном спектральном анализе, а также в спектрофотометрии для регистрации спектров поглощения конденсированных сред. С помощью спектрометра с плоским полем регистрируют люминесценцию и спектры комбинационного рассеяния минералов. Разработанные малогабаритные спектрометры имеют рабочий спектральный диапазон от 190 до 1100 нм с возможностью регистрации участков спектра шириной от 70 до 1000 нм, наилучшее разрешение 0,1 нм и уровень фонового излучения менее 0,05 %, при этом минимальная регистрируемая оптическая плотность более 3. Спектрометры с плоским полем имеют повышенную светосилу благодаря большому относительному отверстию 1/2,1.

Ключевые слова: спектрометр; атомно-эмиссионный анализ; схема Черни – Тернера; дифракционная решетка; спектральное разрешение; светосила; вогнутая дифракционная решетка с плоским полем; линейка фотодиодов.

CHARACTERISTICS OF COMPACT SPECTROMETERS WITH DIFFRACTION GRATINGS OF DIFFERENT TYPES

© Igor A. Zarubin^{1,2,3}, Vladimir A. Labusov^{1,2,3}, Sergey A. Babin^{1,3}

¹ Institute of Automation and Electrometry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.

² Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia.

³ “VMK-Optoelektronika”, Novosibirsk, Russia; e-mail: zarubin@vmk.ru

Received September 25, 2018. Revised October 20, 2018. Accepted November 25, 2018.

Modern small-sized spectrometers are designed mainly by Czerny – Turner scheme with a flat diffraction grating, and with the goal of the maximum aperture at the expense of resolution — by the scheme with a concave diffraction grating with a flat field. Spectrum registration in such spectrometers is carried out by linear photodiode array. The aim of the work is to inform professionals about the characteristics of the compact spectrometers developed by the authors. These spectrometers use unpackaged linear photodiode arrays for spectrum registration that eliminate the reflection of radiation from the cover glass of the photodiode array and reduce stray-light. The tightness of the spectrometer housing increases their service

life. The modification parameters of the spectrometer designed according to Czerny – Turner scheme are given. The main advantage of the spectrometer is the low stray-light inside the device and the same spectral resolution throughout the spectral range. The working aperture in Czerny – Turner scheme is limited by aberrations to 1/6. The scheme with a flat field allows operation with a larger working aperture. Three modifications of the spectrometer are developed according to this scheme (description of their main parameters is given). The results of experimental comparison of the spectrometers with different optical schemes in the light intensity and spectral resolution are presented, along with the examples of their application. Devices designed according to Czerny – Turner scheme are used in atomic emission, atomic absorption spectral analysis, and in spectrophotometry for registration of absorption spectra of condensed media. Luminescence and Raman spectra of minerals are recorded on a flat-field spectrometer. The developed compact spectrometers have an operating spectral range 190 – 1100 nm with the possibility of registering spectral regions from 70 to 1000 nm, the best resolution being 0.1 nm and the stray-light level less than 0.05% with the minimum recorded optical density of more than 3. Flat field spectrometers have an increased aperture due to the large working aperture 1/2.1.

Keywords: spectrometer; atomic emission analysis; Czerny – Turner scheme; diffraction grating; spectral resolution; aperture; concave diffraction grating with a flat field; linear photodiode array.

В настоящее время наиболее распространенным диспергирующим элементом в спектральных приборах является отражательная дифракционная решетка. В зависимости от типа используемой решетки спектральные приборы могут быть построены по разным оптическим схемам. По схеме Пашена – Рунге с вогнутой дифракционной решеткой изготовлено большинство спектральных приборов с фокусным расстоянием от 500 мм и больше [1]. Малогабаритные приборы с фокусным расстоянием около 100 мм часто построены по схеме Черни – Тернера с плоской решеткой либо с использованием вогнутой решетки с плоским полем, строящей изображение на плоской поверхности. Схему Черни – Тернера отличает протяженная плоская поверхность регистрации, обеспечивающая одинаковое спектральное разрешение во всем рабочем спектральном диапазоне [2, 3]. Приборы с вогнутой решеткой с плоским полем имеют большое относительное отверстие, достигающее 1:1,2, обеспечивающее повышенную светосилу [4 – 6]. Таким образом,

малогабаритные спектрометры с разными оптическими схемами различаются по характеристикам, а потому и по областям применения. Нами был разработан ряд малогабаритных спектрометров, построенных как по схеме Черни – Тернера, так и с использованием вогнутой решетки с плоским полем, описанию характеристик и примерам применения которых посвящена настоящая работа.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Спектрометр «Колибри-2», построенный по схеме Черни – Тернера с плоской дифракционной решеткой, позволяет зарегистрировать спектр в интервале длин волн от 190 до 1100 нм в любом спектральном диапазоне, ширина которого может составлять от 70 до 1000 нм, с разрешением от 0,1 до 1 нм. Основные параметры спектрометра приведены в табл. 1. Прибор герметичен и заполнен инертным газом, что дало возможность установить линейный детектор излучения без покровного стекла, исключив тем самым переотражение на этом стекле.

Таблица 1. Основные параметры спектрометра «Колибри-2»

Плоская дифракционная решетка	Нарезная					Голографическая	Нарезная	
	1	2	3	4	5		6	7
Номер модификации	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 × 15				12,7 × 12,7		15 × 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							

Как видно из табл. 1, относительное отверстие в спектрометре достигает значения 1:6. Его дальнейшее увеличение приводит к значительному ухудшению качества изображения входной щели как в меридиональной, так и в сагиттальной плоскостях. Спектральное разрешение ухудшается из-за комы и сферической aberrации, а ожидаемого увеличения светосилы спектрометра не происходит из-за астигматизма [7].

В целях создания спектрометра с большей светосилой для решения задач люминесценции и комбинационного рассеяния мы использовали схему с вогнутой решеткой с плоским полем. Как отмечалось выше, такие решетки позволяют работать с большим относительным отверстием без потери качества изображения входной щели. Было изготовлено три варианта с разными рабочими спектральными диапазонами. Основные параметры модификаций прибора приведены в табл. 2.

Было проведено экспериментальное сравнение светосилы и спектрального разрешения «Колибри-2» и спектрометров с вогнутыми решетками. Для этого регистрировали линейчатый спектр лампы с полым катодом ЛСП-6Э, включающий линии меди, цинка и неона. Излучение поступало в спектрометры по волоконно-оптическому кабелю с кварцевым световодом диаметром 1 мм. Спектры нормировали на коэффициент, учитывающий разную ширину входных щелей. Для определения светосилы спектрометров измеряли интенсивность отдельных спектральных линий в диапазоне 200 – 1000 нм. На рис. 1 приведено соотношение интенсивностей спектральных линий, зарегистрированных спектро-

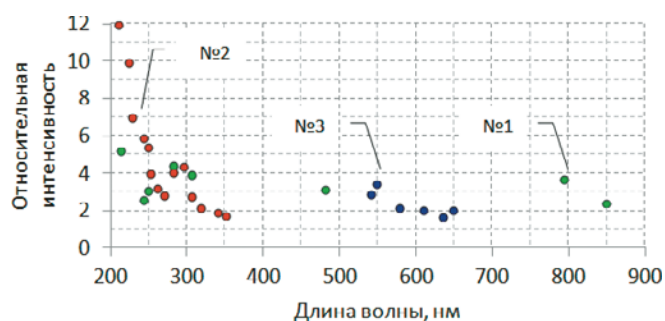


Рис. 1. Соотношение интенсивностей спектральных линий, зарегистрированных спектрометрами с вогнутой решеткой № 1, 2, 3 (см. табл. 2) и спектрометром «Колибри-2»

метрами с вогнутыми решетками и спектрометром «Колибри-2».

Из рис. 1 видно, что в случае спектрометров с вогнутыми решетками интенсивность зарегистрированного спектра значительно выше. Ожидаемое увеличение составляло примерно порядок величины, так как относительное отверстие в три раза больше. Меньшее увеличение, вероятно, связано с меньшей дифракционной эффективностью используемых вогнутых решеток, а в случае спектрометра № 2 также с тем, что в нем была закрыта половина площади решетки для получения приемлемого спектрального разрешения. При использовании полной апертуры этой решетки светосила спектрометра возрастает, однако спектральные линии существенно уширяются.

Для сравнения спектрального разрешения была построена зависимость ширины зарегистрированных спектральных линий на полувысоте от длины волны, которая показана на рис. 2.

Таблица 2. Основные параметры малогабаритных спектрометров с вогнутыми решетками с плоским полем

Характеристика	Модификация спектрометра		
	№ 1	№ 2	№ 3
Вогнутая дифракционная решетка		Голографическая	
Частота штрихов, штр/мм	385	436	1300
Рабочий порядок спектра		Первый	
Размер заштрихованной области, мм	Ø18	Ø47	Ø38
Радиус кривизны, мм	40	112	100
Рабочий спектральный диапазон, нм	300 – 900	190 – 400	530 – 700
Спектральное разрешение (при входной щели 50 мкм), нм	4	0,8	0,5
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	64	20	8,4
Относительное отверстие	1:2,1	1:2,3	1:2,9
Динамический диапазон		$6 \cdot 10^3$	
Интерфейс	Ethernet или USB		Ethernet
Габариты, мм ³	63 × 68 × 44		170 × 130 × 90
Вес, кг	0,4		1

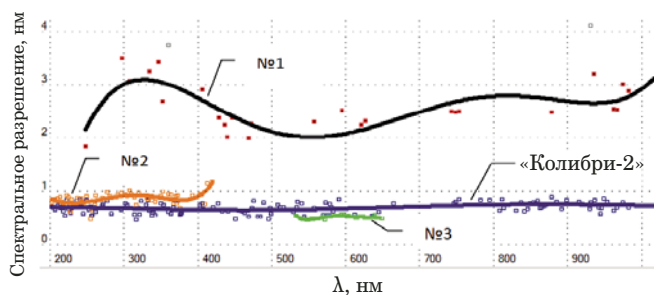


Рис. 2. Спектральное разрешение малогабаритных спектрометров

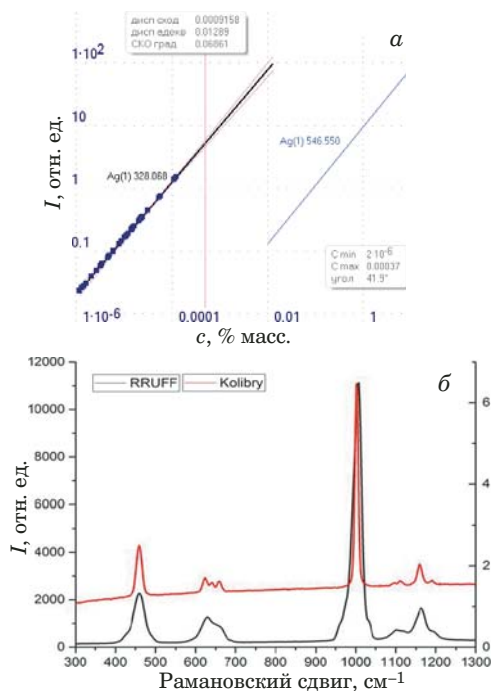


Рис. 3. Применение малогабаритных спектрометров: *a* — градуировочная зависимость для определения серебра по двум линиям; *б* — спектр комбинационного рассеяния минерала целестина

Спектральное разрешение «Колибри-2» приведено для решетки 300 шт/мм. Рис. 2 подтверждает основное достоинство спектрометров, построенных по схеме Черни – Тернера, а именно, одинаковое спектральное разрешение во всем рабочем диапазоне.

Применение спектрометров. С помощью представленных малогабаритных спектрометров можно регистрировать спектры эмиссии и абсорбции (поглощения). Например, спектрометр «Колибри-2» наиболее часто используют в атомно-эмиссионном анализе [3, 8]. С его помощью расширяют спектральный диапазон существующих спектральных комплексов, увеличивая количество определяемых элементов и расширяя диапазон их определяемых концентраций. Для примера на рис. 3, *a* приведена градуировочная

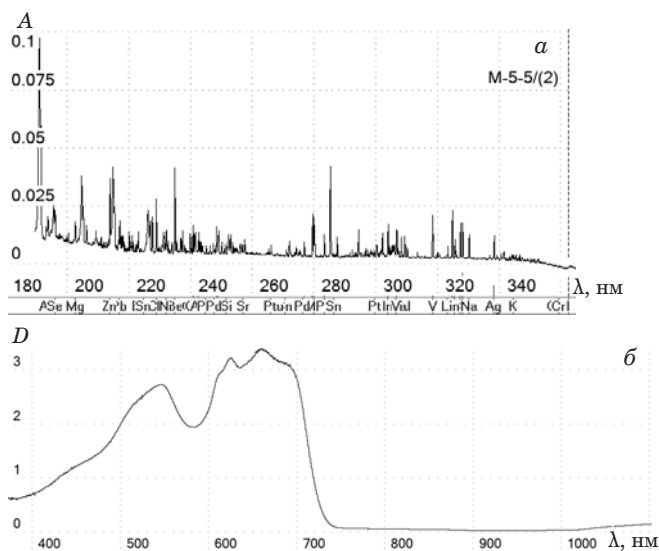


Рис. 4. Спектры поглощения: *a* — атомно-абсорбционный спектр многоэлементного раствора MECS-3 ICP-MS Perkin Elmer; *б* — комбинации цветных стекол PC8 и C3C20

зависимость для определения серебра: низкие концентрации определяют по аналитической линии Ag 328,068 нм, а высокие — по менее чувствительной линии Ag 546,55 нм, регистрируемой «Колибри-2». Таким образом, как видно из рис. 3, *a*, диапазон определяемых концентраций серебра составляет шесть порядков величины [9].

Спектрометры с вогнутой решеткой, обладая большей светосилой, находят применение в областях, где интенсивность излучения низкая — люминесценция и комбинационное рассеяние. Для примера на рис. 3, *б* приведен спектр комбинационного рассеяния минерала целестина SrSO_4 , возбужденный лазерным излучением с длиной волны 532 нм и зарегистрированный спектрометром № 3. Сравнение полученного спектра со спектром целестина из базы данных RRUFF [10] показывает возможность использования этого спектрометра для анализа минералов.

Как известно, спектры поглощения представляют собой зависимость оптической плотности от длины волны, являются индивидуальными характеристиками растворов веществ. Благодаря этому, используя закон Бугера – Ламберта – Бера, по данным спектрам определяют концентрацию поглощающего вещества. Программа «Атом» позволяет строить градуировочные зависимости оптической плотности от концентрации либо проводить спектрофотометрический анализ смеси окрашенных веществ, химически не взаимодействующих друг с другом. При этом в последнем случае необходимо дополнительно зарегистрировать спектры поглощения чистых компонентов, составляющих смесь, для определения

коэффициентов поглощения этих компонентов. Примеры спектров поглощения, зарегистрированных «Колibri-2», приведены на рис. 4: на рис. 4, а — спектр атомной абсорбции пробы многоэлементного раствора MECS-3 ICP-MS Perkin Elmer, полученный при пропускании излучения с непрерывным спектром через внутреннюю полость графитовой печи электротермического атомизатора, а на рис. 4, б — спектр поглощения комбинации цветных стекол СЗС20 и ПС8.

Таким образом, широкая номенклатура доступных дифракционных решеток позволяет изготавливать малогабаритные спектрометры со значительно различающимися характеристиками. Различие по светосиле и спектральному разрешению достигает порядка величины и более. Одновременно регистрируемый диапазон составляет от 70 до 1000 нм в интервале длин волн 190 – 1100 нм. Одновременно обеспечить высокие светосилу и разрешение в спектрометрах не позволяют элементы оптической схемы, поэтому схема Черни – Тернера и схема с вогнутой решеткой с плоским полем одинаково востребованы. Если важно иметь хорошее спектральное разрешение в широком диапазоне, например, в атомно-эмиссионном анализе, когда аналитические линии могут быть равномерно распределены по рабочему диапазону спектрометра и нужно зарегистрировать каждую, оптимальной является схема Черни – Тернера. Для спектров люминесценции или комбинационного рассеяния на первый план выходит возможность зарегистрировать излучение низкой интенсивности: в этом случае предпочтительнее спектрометр с вогнутой решеткой с плоским полем. При регистрации спектров поглощения часто возникает необходимость измерения оптической плотности растворов $D > 3$: для решения этой задачи целесообразно использовать спектрометр со схемой Черни – Тернера, в котором уровень фонового излучения минимален и составляет менее 0,05 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А. Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. 2. С. 12 – 21.
2. Tang Ming, Fan Xianguang, Wang, Xin, et al. General study of asymmetrical crossed Czerny-Turner spectrometer / Appl. Optics. 2015. Vol. 54. N 33. P. 9966 – 9975.
3. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Саушкин М. С. и др. Многоканальный спектрометр «Колibri-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спецвыпуск. С. 35 – 39.
4. Белокопытов А. А., Лукин А. В., Максакова Л. А. и др. Светосильные вогнутые голограммные дифракционные решетки с плоским полем для малогабаритных спектрометров / Голография. Наука и практика Сб. трудов 12-й Международной конференции «ГолоЭкспо-2015». — Казань, 12 – 15 октября 2015 г.
5. Palmer C. Diffraction Grating Handbook (7th Ed.). — New York: Newport Corporation, 2014. — 265 p.
6. Qian Zhou, Xinghui Li, Kai Ni, et al. Holographic fabrication of large-constant concave gratings for wide-range flat-field spectrometers with the addition of a concave lens / Opt. Express. 2016. Vol. 24. N 2. P. 732 – 738.
7. Пейсахсон И. В. Оптика спектральных приборов. Изд. 2-е, доп. и перераб. — Л.: Машиностроение, 1975. — 312 с.
8. Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Бурумов И. Д., Селюнин Д. О. Спектрометр «Павлин» для атомно-эмиссионного спектрального анализа с атомизацией в пламени / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 105 – 108.
9. Зарубин И. А. Возможности малогабаритного спектрометра «Колibri-2» в атомно-эмиссионном спектральном анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 114 – 117.
10. Estrada C. F. Changing the science of mineralogy: The use of Raman spectroscopy in mineral identification and the RRUFF project / Outcrop: Newsletter of the Rocky Mountain Association of Geologists. 2007. Vol. 55. P. 1 – 8.

REFERENCES

1. Labusov V. A. Devices and Systems for Atomic Emission Spectroscopy Produced by “VMK-Optoelektronika” / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 12 – 21 [in Russian].
2. Tang Ming, Fan Xianguang, Wang, Xin, et al. General study of asymmetrical crossed Czerny-Turner spectrometer / Appl. Optics. 2015. Vol. 54. N 33. P. 9966 – 9975.
3. Labusov V. A., Put'makov A. N., Saushkin M. S., et al. Multichannel Kolibri-2 spectrometer and its use for simultaneous determination of alkaline and alkaline-earth metals by the method of flame photometry / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special Issue. P. 35 – 39 [in Russian].
4. Belokopytov A. A., Lukin A. V., Maksakova L. A., et al. Fast concave holographic flat-field gratings for small-sized spectrometers / Holography. Science and practice. Collection of papers of the 12th Int. Conf. “GoloExpo-2015”, 12 – 15 October 2015, Kazan, Russia [in Russian].
5. Palmer C. Diffraction Grating Handbook (7th Ed.). — New York: Newport Corporation, 2014. — 265 p.
6. Qian Zhou, Xinghui Li, Kai Ni, et al. Holographic fabrication of large-constant concave gratings for wide-range flat-field spectrometers with the addition of a concave lens / Opt. Express. 2016. Vol. 24. N 2. P. 732 – 738.
7. Peisakhson I. V. Optics of spectral devices (2nd Ed.). — Leningrad: Mashinostroenie, 1975. — 312 p. [in Russian].
8. Put'makov A. N., Zarubin I. A., Burumov I. D., Selyunin D. O. “Pavlin” Spectrometer for Flame Atomic Emission Spectrometry / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 105 – 108 [in Russian].
9. Zarubin I. A. Capabilities of a Compact Kolibri-2 Spectrometer in Atomic Emission Spectral Analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 114 – 117 [in Russian].
10. Estrada C. F. Changing the science of mineralogy: The use of Raman spectroscopy in mineral identification and the RRUFF project / Outcrop: Newsletter of the Rocky Mountain Association of Geologists. 2007. Vol. 55. P. 1 – 8.