Методы и объекты химического анализа, 2008, т. 3, № 2, С. 157–162.

О преимуществах фотоэлектрической регистрации атомно-эмиссионных спектров для анализа функциональных материалов и объектов окружающей среды

А. Ю. Андрющенко[1], А. Б. Бланк[1] , Л. В. Глушкова[1], Н. И. Шевцов[1], З. В. Штительман[1], А. Д. Егоров[2], В. А. Егоров[2], Е. В. Здор[2]

[1]ГНУ "НТК "Институт монокристаллов", г.Харьков, пр.Ленина, 60,
[2]Институт радиофизики и электроники НАН Украины им.А.Я.Усикова, г.Харьков; e-mail: anna@isc.kharkov.com

Поступила: 16 июля 2007 / Принята к опубликованию: 11 июля 2008

На примерах определения примесного состава графитового порошка - коллектора примесей в химическом спектральном анализе показана эффективность фотоэлектрической регистрации атомно-эмиссионных спектров с применением спектрографа ДФС-8 и измерительного комплекса с программным обеспечением, разработанных в Институте радиоэлектроники (ИРЭ) НАН Украины. Приведены сравнительные оценки пределов обнаружения примесей (C_{min}) в графитовом порошке с регистрацией спектров на фотопластинке и при помощи фотодиодной линейки.

A.Yu. Andryushchenko, A.B. Blank , L.V. Glushkova, N.I. Shevtsov, Z.V. Shtitelman, A.D. Egorov, V.A. Egorov, E.V. Zdor. Goals of photoelectric registration of atomic spectra in atomic emission analysis of functional materials and environmental objects *– The efficiency of photoelectric registration of atomic-emission of spectrums graphitic powder has been shown.The spectrograph DFS-8 was used with measuring instruments which were developed at the Institute of radioelectronics of NASU.The comparative data were discussed for detection limits of impurities (C_{min}) in graphitic powder that were determined for registration of spectrum by the photoplate and by the diode target array.*

Ключевые слова: *атомно-эмиссионная спектрометрия · фотоэлектрическая регистрация спектров · графитовый порошок · предел обнаружения*
Keywords: *atomic-emission spectrometry · photoelectric registration · graphitic powder · detection limit*

С появлением многоэлементных твердотельных детекторов изображений повсеместно наблюдается отказ от фотографических регистраторов информации. Эта тенденция наблюдается как в бытовой и профессиональной фото и киноаппаратуре, так и в аппаратуре для научных исследований. Сейчас практически не разрабатывается спектроскопическая аппаратура, ориентированная на использование фотопластинок. Наиболее распространенными детекторами спектров являются фотодиодные линейки и матрицы. Особенно продуктивным оказалось использование фотодиодных линеек для регистрации спектров в спектрографах старых разработок. Фотоэлектрическая приставка, содержащая несколько фотодиодных линеек, позволяет преобразовать уже устаревающий спектрограф в современный компьютеризованный измерительный прибор. Примеры такого подхода описаны в литературе [1–6] и рекламируются через Интернет [7–10]. В работе [1] описан многоканальный анализатор спектральной информации МАСИ-2 для регистрации атомно-эмиссионных спектров. Он базируется на фотодиодных линейках ЛФ-1024/25. Протяженность пиксела линейки вдоль спектра составляет 25мкм, что обуславливает сравнительно низкую разрешающую способность. При создании многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС Новосибирским ООО “ВМК-Оптоэлектроника” [2] использовалась базовая линейка БЛПП-369, содержащая 2560 фотодиодов размером 12,5×1000мкм. Эта линейка имеет геометрию пикселов, в большей степени оптимизированную на регистрацию спектральной информации. По сравнению с ЛФ-1024/25 эта линейка имеет в два раза большее разрешение из-за уменьшенной ширины пиксела и повышенную чувствительность в связи со сравнительно большой длиной пиксела (1000 мкм).

В первой разработке Института радиофизики и электроники НАН Украины (г. Харьков) [3, 6] исполь-

© А.Ю. Андрющенко, А.Б. Бланк , Л.В. Глушкова, Н.И. Шевцов, З. В. Штительман, А.Д. Егоров, В.А. Егоров, Е.В. Здор

зовались линейки фирмы Sony ILX-526A, которые имеют размер пиксела 7×200мкм. Большим достоинством этих линеек является малая ширина пиксела, что обеспечивает высокое разрешение. Основной их недостаток заключается в низкой спектральной чувствительности в ультрафиолетовом диапазоне для $\lambda \leq 300$ нм. В связи с этим последующие разработки фотоэлектрических приставок ИРЭ серии "SpectroMaster" (SM) выполнялись на линейках фирмы TOSHIBA TCD1304AP, имеющих 3648 пикселов размером 8×200мкм [4]. Линейки этого же типа применяются в г. Санкт-Петербурге в приборах серии SL [5], и в ООО "Многоканальные оптические регистрирующие системы" (МОРС) г. Троицк Московской обл. [6]. ООО НПП "Славна" [7] (г.Заречный, Свердловской обл.) использует линейки фирмы TOSHIBA TCD1405D, которые имеют 2048 пикселов размером 14×200мкм. Универсальным интерфейсом межкомпьютерной связи является FastEthernet с протоколом семейства TCP/IP (100 Мбит/с), который обеспечивает гальваническую развязку приставки с остальной аппаратурой и значительное (до 300м) удаление компьютера от измерительного комплекса. Это повышает помехозащищенность измерительного комплекса, имеющего в своем составе такие мощные источники электромагнитных помех, как генератор и разрядный узел.

Материалы и методика исследований

При выполнении настоящей работы применялся спектрограф ДФС-8, оснащенный измерительным комплексом фотоэлектрической регистрации эмиссионных спектров, разработанным лабораторией прикладной спектрометрии ИРЭ НАН Украины. Дугу переменного тока получали с помощью генератора ИВС-28.

Измерительный комплекс (рис. 1) включает следующие основные блоки: платы линейных приборов с зарядовой связью – ПЗС фотоприемников; платы аналого-цифровых преобразователей; платы синхронизации и управления; базовый компьютер.

Аппаратурная часть измерительного комплекса в виде прибора SM-CML6 спроектирована на базе линейных ПЗС фотоприемников, каждый из которых содержит 3648 фотодиодов, имеющих размеры 8 на 200 мкм. Для регистрации всего диапазона определяемых аналитических линий установлено 6 сенсоров, каждый из которых перекрывает 29 мм спектра.

Фотоприемный блок измерительного комплекса устанавливали в фокальной плоскости спектрографа вместо кассеты с фотопластинкой.

В работе использовали спектральные графитовые электроды "осч" 7-3 и графитовый порошок "осч" 7-4. На его основе готовили градуировочные

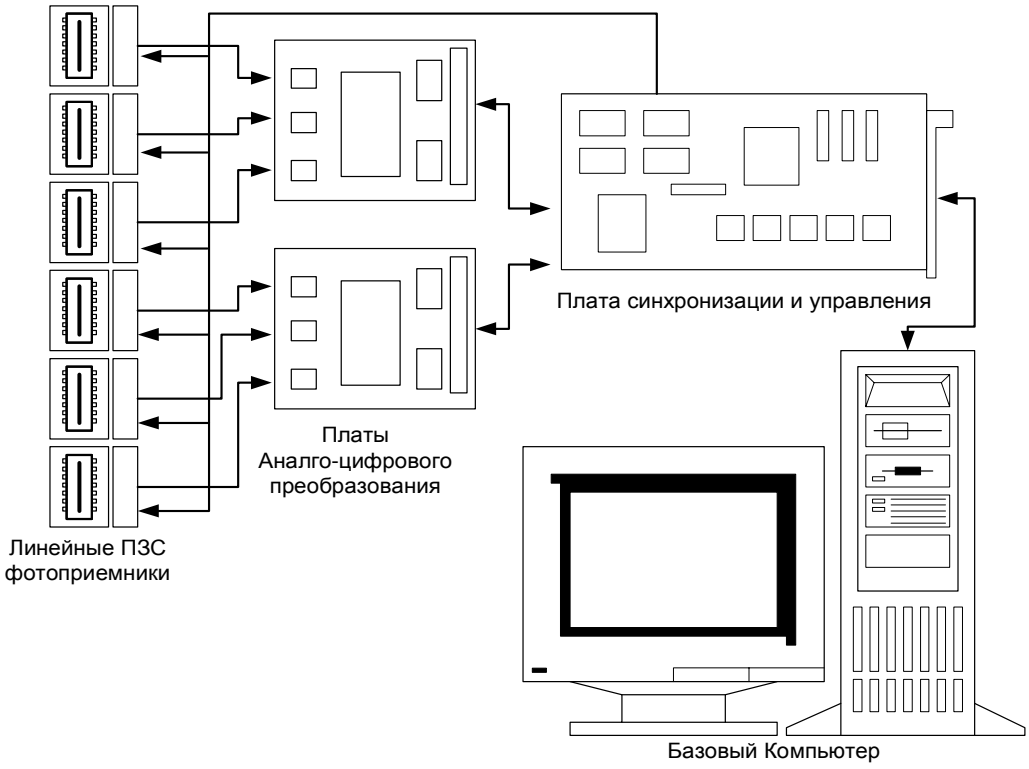

Рис. 1. Схема измерительного комплекса для фотоэлектрической регистрации эмиссионных спектров.

образцы с добавками определяемых элементов в диапазоне $1 \cdot 10^{-5}$–$3 \cdot 10^{-2}$ мас.%. Анализируемые порошки помещали в кратеры нижних электродов глубиной 4 мм, диаметром 4,5 мм.

Условия испарения порошков: сила тока дуги – 16 А, аналитический промежуток – 2 мм, фаза поджига – 60°, экспозиция – 60 с.

Результаты и их обсуждение

Использование фотоэлектрического метода регистрации имеет ряд преимуществ, как по сравнению с фотографической регистрацией, так и по сравнению с регистрацией с использованием ФЭУ.

Программное обеспечение измерительного комплекса Spectra Studio позволяет производить обработку спектров в реальном времени, расчет и построение градуировочных графиков, формирование диаграммы работы и архива данных, имеет базу данных спектральных линий.

Разрешающая способность регистратора зависит от соотношения размеров пиксела и полуширины спектральной линии. Чем меньше это соотношение, тем выше разрешающая способность регистратора. Если предположить, что распределение яркости в спектральной линии соответствует нормальному закону, то при значении этого соотношения, равном 1/2, спектральная линия претерпевает уширение около 3,1%. В нашем случае размер фотодиода вдоль направления дисперсии спектрографа составляет 8 мкм, что в шкале длин волн занимает для спектрографа ДФС-8 около 0,05 Å. Для этого спектрографа экспериментально определено, что полуширина одиночной спектральной линии по уровню 0,5 составляет 0,1…0,15 Å. Это обусловлено аппаратной функцией спектрографа, шириной входной щели, а также естественным уширением спектральной линии. Таким образом, в нашем случае размеры пиксела практически не снижают разрешения такого длиннофокусного спектрографа, каким является ДФС-8.

Для иллюстрации разрешающей способности комплекса фотоэлектрической регистрации эмиссионных спектров в сочетании со спектрографом ДФС-8 на рис. 2 приведены спектры железа.

Спектральная характеристика фотоприемников определяется теоретическим квантовым выходом кремния, значением оптического поглощения, технологическими особенностями производства сенсоров.

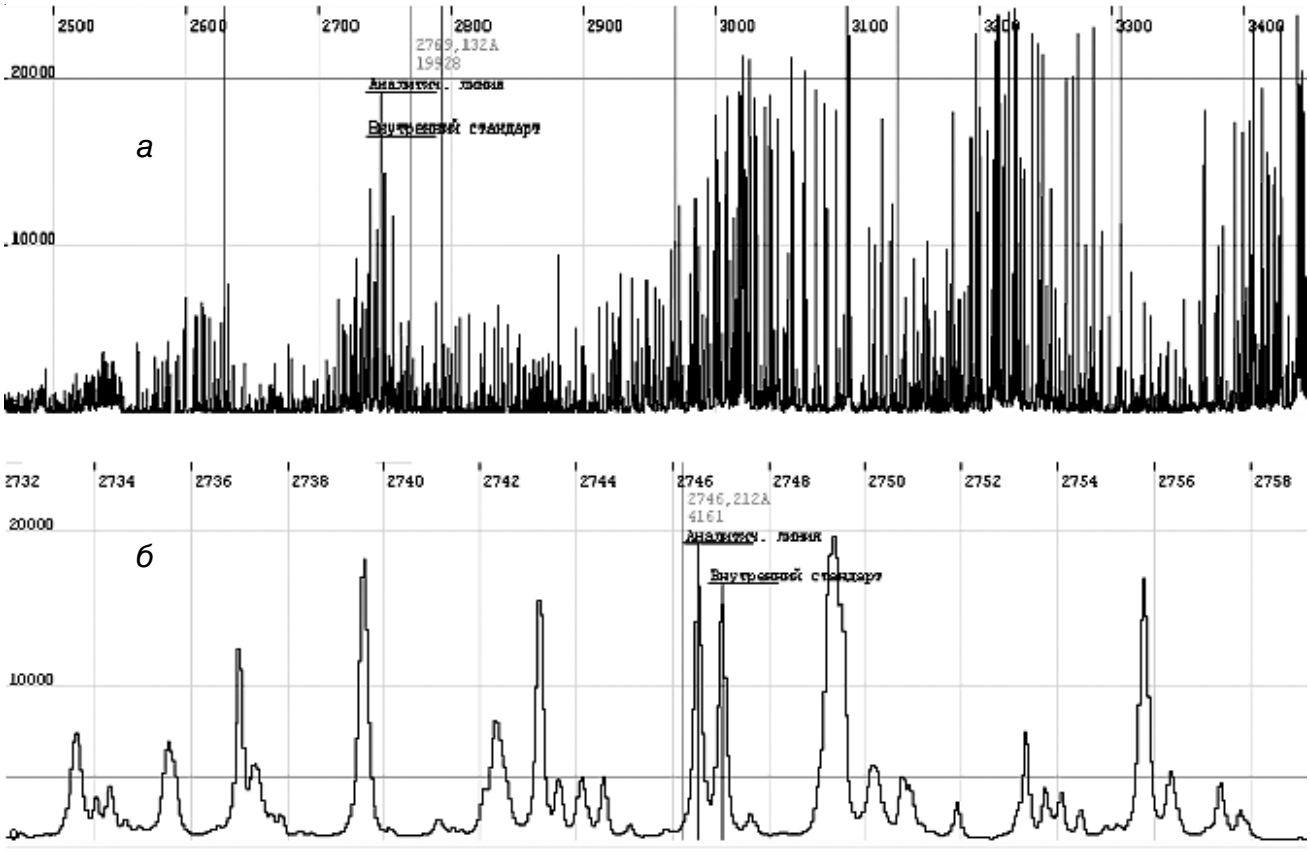

Рис. 2. Спектр железа в диапазоне 240–340 нм (а), дуплет железа в области 274,6 нм (б).

В отличие от классических ПЗС сенсоров, спектральный диапазон которых в ультрафиолетовой области определяется пропусканием электродов из полисиликона, покрывающих фоточувствительную область, использованные в регистраторе линейные ПЗС сенсоры имеют раздельные фоточувствительную и транспортную зону. Это обеспечивает спектральный диапазон, близкий к теоретическому для кремния, с учетом коэффициента отражения поверхности кристалла.

Динамический диапазон регистратора определяется отношением его собственных шумов к максимальному сигналу, регистрируемому в пределах линейного участка передаточной характеристики. Основные компоненты шума: нестабильность темнового тока фотодиодов, шумы считывания и шумы квантования аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Первые два компонента шума определяются, в основном, паспортными характеристиками фотодетекторных линеек, а шумы АЦП определяются его разрядностью. При 12-разрядном АЦП, используемом в описываемом варианте аппаратуры, шумы квантования меньше 0,1%. Это на порядок меньше вклада двух других компонентов, что позволяет многократным считыванием сигнала расширять динамический диапазон прибора. При этом соотношение сигнал/шум растет пропорционально корню квадратному из числа считываний.

Кроме указанных источников погрешностей случайного характера, могут возникать и систематические ошибки при некорректном сглаживании результатов измерений. В нашем случае фотометрическая погрешность системы фотоэлектрической регистрации оценивалась по эталонному источнику светового потока с линейчатой структурой спектра; она не превышает 1 отн. %. Это значительно ниже уровня флуктуации дугового источника возбуждения используемого при эмиссионном спектральном анализе.

Метрологические характеристики методик определения примесей при фотоэлектрической и фотографической регистрации спектров оценивали согласно рекомендациям, содержащимся в книге [11]. В табл. 1 приведены рассчитанные по результатам 9-ти параллельных измерений оценки относительных стандартных отклонений S_r при определении некоторых элементов в графитовом порошке. В табл. 2 представлены результаты проверки правильности предлагаемой методики с фотоэлектрической регистрацией спектров (число параллельных определений 5, доверительная вероятность 0,95). В табл. 3 приведены оценки пределов обнаружения примесей в графитовом порошке, полученные с использованием фотографической и фотоэлектрической регистрации атомно-эмиссионных спектров [12]. Предел обнаружения примесей с использованием фотографической регистрации рассчитывали, используя выражение

$$C_{\min} = \frac{3 \cdot C \cdot s_r}{S_{л+ф} - S_{ф}} \qquad (1),$$

где s_r – ошибка измерения разности почернений, которая может быть определена непосредственно путем измерения на ряде спектрограмм разности почернения аналитической линии+фон и фона вблизи этой линии при некоторой концентрации C, при которой разность почернений $S_{л+ф}–S_{ф}$ достаточно велика, чтобы ее можно было надежно измерить.

Таблица 1. Оценки относительного стандартного отклонения при анализе графитового порошка

Определяемый элемент и его содержание, мас.%	S_r^1	S_r^2
Al, $5\cdot10^{-4}$	0,07	0,17
Ca, $9\cdot10^{-3}$	0,05	0,15
Si, $5\cdot10^{-3}$	0,09	0,16
Mg, $5\cdot10^{-3}$	0,055	0,14
Cu, $1\cdot10^{-4}$	0,07	0,18
V, $5\cdot10^{-3}$	0,1	0,16
Fe, $9\cdot10^{-3}$	0,08	0,14
Co, $5\cdot10^{-3}$	0,04	0,15
Mn, $1\cdot10^{-4}$	0,055	0,17
Ni, $5\cdot10^{-3}$	0,1	0,16
Cr, $5\cdot10^{-3}$	0,07	0,16
B, $1\cdot10^{-2}$	0,09	0,13
Bi, $5\cdot10^{-3}$	0,1	0,14
Cd, $5\cdot10^{-3}$	0,06	0,14
Sn, $5\cdot10^{-3}$	0,09	0,15
As, $5\cdot10^{-3}$	0,07	0,16
Pb, $5\cdot10^{-3}$	0,09	0,15
Sb, $1\cdot10^{-2}$	0,08	0,11
Zn, $1\cdot10^{-2}$	0,17	0,12
W, $3\cdot10^{-2}$	0,04	0,13
Hf, $1\cdot10^{-2}$	0,12	0,12
Mo, $1\cdot10^{-2}$	0,06	0,1
Nb, $3\cdot10^{-2}$	0,07	0,12
Ta, $5\cdot10^{-2}$	0,05	0,12
Zr, $1\cdot10^{-2}$	0,065	0,1
Ag, $1\cdot10^{-4}$	0,06	0,16

Примечания:
S_r^1 – S_r при регистрации спектров на SM-CML6
S_r^2 – S_r при фотографической регистрации спектров.

Таблица 2. Результаты анализа стандартных образцов состава графитового порошка с использованием методики фотоэлектрической регистрации атомно-эмиссионных спектров

Определяемый элемент	Аттестованное содержание, мас.%	Найдено, масс.%
Al	0,00053	0,00057
Ca	0,0093	0,0091
Si	0,0048	0,0050
Mg	0,0046	0,0051
Cu	0,00011	0,0001
V	0,0050	0,0049
Fe	0,0091	0,0095
Co	0,0050	0,0052
Mn	0,00011	0,0001
Ni	0,0050	0,0051
Cr	0,0050	0,0052
B	0,0100	0,0100
Bi	0,0050	0,0051
Cd	0,0050	0,0049
Sn	0,0050	0,0048
As	0,0050	0,0050
Pb	0,0051	0,0050
Sb	0,0100	0,0100
Zn	0,0100	0,0100
W	0,030	0,031
Hf	0,0100	0,0105
Mo	0,0100	0,0106
Nb	0,030	0,029
Ta	0,050	0,051
Zr	0,0100	0,0100
Ag	0,00010	0,00010

Таблица 3. Пределы обнаружения примесей в графитовом порошке, полученные с регистрацией на фотопластинке и фотодиодной линейке, мас.%

Определяемый элемент	λ, нм	Фотопластинка	Линейка
Al	308,2	$2\cdot10^{-5}$	$7\cdot10^{-6}$
Ca	317,9	$2\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$
Si	251,6	$1\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-5}$
Mg	279,5	$5\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$
Cu	324,7	$1\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-6}$
V	318,5	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$
Fe	302,05	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$
Co	341,2	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$
Mn	279,4	$1\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-6}$
Ni	305,07	$2\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$
Cr	284,3	$2\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$
B	249,7	$1\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-5}$
Bi	306,7	$2\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$
Cd	326,1	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$
Sn	283,9	$1\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-5}$
As	286,0	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$
Pb	283,3	$1\cdot10^{-4}$	$8\cdot10^{-5}$
Sb	252,8	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$
Zn	328,2	$3\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-3}$
W	294,6	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$
Hf	301,2	$1\cdot10^{-3}$	$7\cdot10^{-4}$
Mo	317,0	$2\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$
Nb	309,4	$1\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-4}$
Ta	268,5	$2\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$
Zr	327,3	$5\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$
Ag	328,0	$1\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-6}$

Аналогично оценен предел обнаружения примесей в случае фотоэлектрической регистрации спектров. В этом случае для обнаружения линии на сплошном спектре мы измеряем два фототока: $I_ф$ и $I_{л+ф}$, соответствующих световым потокам, создаваемым фоном вблизи линии и линией вместе с фоном. Для предела обнаружения получаем:

$$C_{min} = \frac{3 \cdot C \cdot s_r}{\Delta I} \qquad (2),$$

где s_r – ошибка измерения фототока, а ΔI – соответствует разнице $I_{л+ф} - I_ф$ для концентрации C.

Данные табл. 1 и 2 показывают, что при использовании предлагаемой методики фотоэлектрической регистрации спектров систематические погрешности незначимы, а воспроизводимость результатов анализа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к методикам анализа функциональных материалов и объектов окружающей среды; к тому же значения S_r при использовании предлагаемой методики практически для всех элементов ниже, чем в случае применения фотопластинок. Приведенные в табл. 3 сравнительные оценки пределов обнаружения примесей (C_{min}) в графитовом порошке с регистрацией спектров на фотопластинке и при помощи фотодиодной линейки для ряда элементов близки друг другу; для Ag фотоэлектрическая регистрация позволила снизить C_{min} в 5 раз, для Mn – в 3 раза, для Al, Ca, Si, Mg, Cu, Ni, B, Bi, Sn, Hf, Mo, Nb, Ta, Zr – в 1,5–2,5 раза.

Заключение

Главными преимуществами фотоэлектрической регистрации атомно-эмиссионных спектров по сравнению с их фотографической регистрацией является исключение трудоемких и длительных операций обработки и фотометрирования фотопластинок, а также экономия средств, затрачиваемых на их приобретение. Компьютерная обработка данных измерений в реальном времени позволяет разнообразить эксперимент, исследовать градуировочные зависимости и широко применять статистические методы обработки аналитической информации. Метрологические характеристики методик с применением этих двух методов сравнимы, а в ряде случаев фотоэлектрическая регистрация обеспечивает более низкий уровень случайных погрешностей (при незначимости систематических погрешностей) и более низкие значения пределов обнаружения.

Литература

1. Заксас Б.И., Карякин А.Б., Лабусов В.А., Попов В.И., Рязанцева Н.П., Шелпакова И.Р. Многоканальный анализатор атомно-эмиссионных спектров // Заводская лаборатория. – 1994. – № 9. – С. 20–22.
2. Шелпакова И.Р., Гаранин В.Г., Чанышева Т.А. Аналитические возможности многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) в спектральном анализе // Аналитика и контроль. – 1998. – № 1(3). – С. 33–36.
3. Егоров А.Д., Моторненко А.П., Егоров В.А., Егоров С.А., Здор Е.В., Корж В.Г., Скуратовский И.Г. Автоматизированный спектрометр для эмиссионного спектрального анализа // Радиофизика и электроника. – 1999. – 4, № 3. – С. 148–153.
4. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Непомнящих А.И. Модель аналитического параметра спектральной линии в атомно-эмиссионном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – 71, № 1. – С. 11–18.
5. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Васильев И.Л., Непомнящих А.И. Модели градуировки и оценка их применимости в многоэлементном атомно-эмиссионном анализе твердых образцов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – 71, № 2. – С. 9–15.
6. Егоров А.Д., Егоров В.А., Егоров С.А., Здор Е.В. Фотометрирование эмиссионных оптических спектров фотодиодными линейками // Радиофизика и электроника. – 2002. – 7, № 2. – С. 422–425.
7. www.spectromaster.com
8. www.spectr-lab.spb.ru
9. www.ccdmors.narod.ru
10. www.slavna.ru
11. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1994. – 268 с.
12. Зайдель А.Н., Калитеевский Н.И., Липис Л.В., Чайка М.П. Эмиссионный спектральный анализ атомних материалов. – Л., М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1960. – 688 с.