

## СПОСОБЫ УЛУЧШЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СПЕКТРОМЕТРОВ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

*Андрей Дмитриевич Безруков*

Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1, магистратант, тел. (961)224-80-01, e-mail: andrei.bezrukov.work@gmail.com

*Игорь Александрович Зарубин*

Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1, старший научный сотрудник; Новосибирский государственный технический университет, 630073, Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1, кандидат технических наук, тел. (383)333-27-79, e-mail: zarubin@vmk.ru

В настоящей работе представлены результаты исследования эффективности методов повышения характеристик спектрометров высокого разрешения. Исследовались возможности повышения разрешения, расширения рабочего диапазона и повышения светосилы спектрального комплекса. Полученные результаты найдут применение в методах атомного спектрального анализа, таких как атомно-абсорбционная, атомно-эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия, сцинтилляция, хроматография и др. Для повышения разрешения было предложено использовать решетку с большим радиусом кривизны. Экспериментально были исследованы и сопоставлены характеристики макетов спектрометра Гранд с решеткой R1000 и спектрометра с новой решеткой R2000. Был реализован новый подход к расположению двух полихроматоров по схеме Пашена – Рунге, обеспечивающий широкий спектральный диапазон прибора, позволяющий использовать только одну входную щель для двух полихроматоров. Была рассчитана и реализована система контроля освещенности дифракционной решетки, обеспечивающая контроль юстировки системы освещения входной щели.

В результате был создан прибор – спектрометр Гранд-2, включающий в себя два полихроматора по схеме Пашена – Рунге, рассчитанные на диапазоны 190-350 и 350-780 нм, с разрешением 12 и 30 пм соответственно, имеющий одну входную щель и снабженный системой контроля освещенности дифракционной решетки, которая позволит контролировать качество юстировки при использовании сложных многоэлементных систем освещения решетки. Это качество делает полученный прибор подходящим для решения целого ряда задач атомного спектрального анализа.

**Ключевые слова:** спектрометр высокого разрешения, широкий спектральный диапазон, высокая светосила, атомный спектральный анализ, дифракционная решетка, контроль освещенности.

## METHODS FOR IMPROVEMENT OF HIGH-RESOLUTION SPECTROMETER CHARACTERISTICS

*Andrei D. Bezrukov*

Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 1, Prospect Akademik Koptyug St., Novosibirsk, 630090, Russia, Graduate, phone: (961)224-80-01, e-mail: andrei.bezrukov.work@gmail.com

*Igor A. Zarubin*

Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 1, Prospect Akademik Koptyug St., Novosibirsk, 630090, Russia, Senior Researcher; Novosibirsk State Technical University, 20, Prospect

The present paper demonstrates results of high-resolution spectrometer characteristics improvement methods. Increasing resolution, spectral range extending and illumination efficiency for the spectrometer were investigated. Obtained results will be found useful in atomic spectroscopy applications such as atomic absorption, atomic emission spectroscopy, mass-spectroscopy, chromatography and others. In order to increase spectrometer resolution it was suggested to use higher diffractive grating curvature radius. Experimentally, characteristics of both spectrometer prototypes assembled using diffractive gratings R1000 and R2000 were obtained and compared. New approach for polychromatous displacement was developed in order to extend operational spectrum range. The main feature is single spectrometer entrance slit for both UV and visible range Paschen-Runge polychromatous with beam splitting by coupled flat folding mirrors placed behind slit. Diffractive grating illumination monitor system was designed in order to provide this spectrometer by alignment control for lighting system.

New spectrometer “Grand-2” was fabricated. It includes coupled Paschen-Runge polychromators for UV and visible spectral range providing 12 and 30 pm spectral resolution respectively with single entrance slit equipped with diffractive grating illumination monitoring system. This spectrometer can be used for various atomic spectroscopy applications.

**Key words:** high-resolution spectrometer, extended spectral range, high efficiency, atomic spectroscopy, diffractive grating, illumination control.

### *Введение*

На сегодня методы атомной спектроскопии широко применяются в промышленности и научно-исследовательской деятельности [1–3]. Для приложений данной работы наиболее интересны методы атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной. Возбуждаемые в этих методах атомарные спектры имеют сложную структуру, богатую узкими аналитическими спектральными линиями в диапазоне 190–780 нм [4–7]. Большинство современных спектрометров высокого разрешения, выполненных с использованием вогнутой дифракционной решетки по схеме Пашена – Рунге – не позволяют обеспечить такой широкий рабочий диапазон с использованием одного полихроматора [8–10], что связано с шириной свободной области дисперсии и астигматизмом решетки. Для решения этой проблемы применяется подход наращивания полихроматоров. Как правило, каждый полихроматор имеет отдельную входную щель, что приводит к необходимости решать проблему эффективного разделения и ввода в спектрометр излучения источника. Другая проблема заключается в том, что на практике часто разрешения спектрометра (до 12 пм) недостаточно, чтобы разделить пару близко расположенных аналитических линий разных элементов. Это приводит к необходимости повышения разрешения прибора. Также, в зависимости от целей применений прибора необходимо учитывать особенности источника излучения и сложность системы освещения входной щели спектрометра, от качества юстировки которой зависит яркость спектра, соотношение сигнал / шум и, соответственно, качество анализа.

Целью данной работы является исследование эффективности способов повышения характеристик спектрометра высокого разрешения. В ходе работы, для выполнения поставленной цели, были поставлены следующие задачи: повысить разрешение прибора – до 6 пм и лучше; обеспечить широкий рабочий спектральный диапазон – 190–780 нм; обеспечить эффективный ввод излучения в спектрометр.

### *Методы и материалы*

Связь разрешение полихроматора Пашена – Рунге с вогнутой решеткой с параметрами решетки, в общем, можно описать выражением [10, 11].

$$R = \frac{\lambda}{b} \frac{dl}{d\lambda}, \quad (1)$$

где  $R$  – разрешение,  $\lambda$  – длина волны,  $b$  – ширина входной щели спектрометра, величина  $dl/d\lambda$  – линейная дисперсия, описываемая выражением.

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{rkN}{\cos \varphi'}. \quad (2)$$

Здесь  $r$  – радиус кривизны дифракционной решетки,  $k$  – рабочий порядок спектра,  $N$  – плотность штрихов,  $\varphi'$  – угол дифракции. Из представленных выражений видно, что разрешение спектрометра пропорционально радиусу кривизны решетки, и плотности штрихов. Современные методы производства решеток позволяют наносить штрихи с плотностью 2 400 штрихов на миллиметре больше [12], однако методы производства близки к своему технологическому пределу и не позволяют существенно повысить плотностью штрихов. Поэтому было предложено использовать дифракционную решетку большего радиуса.

Спектрометры Гранд фирмы ВМК-Оптоэлектроника используют полихроматоры Пашена – Рунге с неклассической вогнутой дифракционной решеткой с радиусом кривизны 1 000 мм [13]. Разрешение прибора в УФ-области составляет 12 пм. Была изготовлена новая дифракционная решетка с радиусом кривизны 2 000 мм. В соответствии с выражениями (1), (2) ожидалось пропорциональное повышение разрешение до 6 пм соответственно.

Были собраны макеты спектрометров с использованием решеток R1000 и R2000 и сопоставлены их характеристики – светосила и разрешение. Макеты спектрометров были собраны по схеме Пашена – Рунге (Рис. 1).

Рабочий спектральный диапазон полихроматоров спектрометров с вогнутыми дифракционными решетками ограничен свободной областью дисперсии, а также астигматизмом решетки и не превышает 300 нм [14]. По этой причине, для расширения рабочего диапазона используют пару полихроматоров, каждый рассчитывается на свой диапазон [16]. Как правило, каждый полихроматор снабжен своей отдельной входной щелью. Это приводит к проблеме разделения излучения между полихроматорами и эффективного ввода излучения в спектрометр.

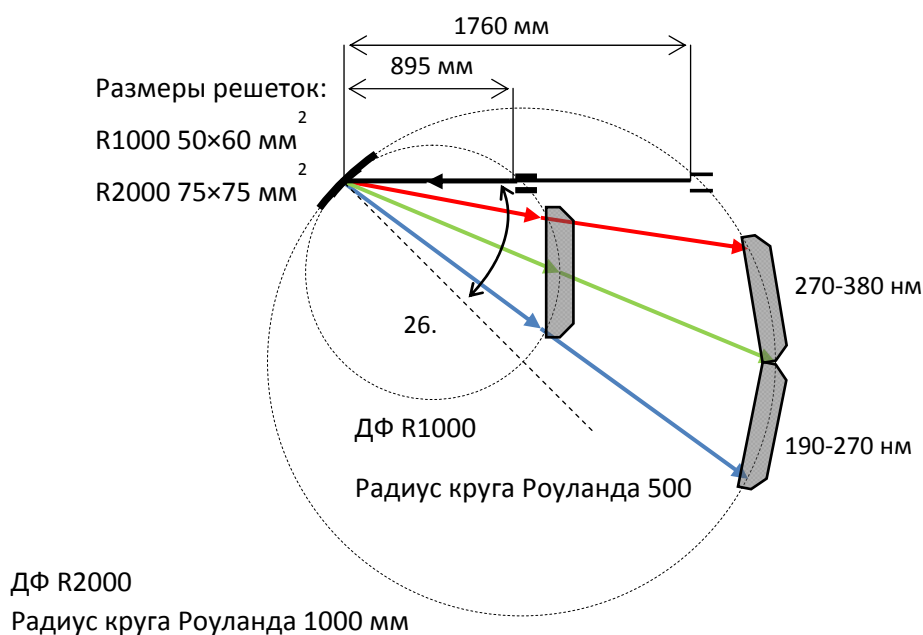


Рис. 1. Схема макетов спектрометров с использованием дифракционных решеток R1000 и R2000 по схеме Пашена – Рунге. Для регистрации используются линейки детекторов БЛПП-2000

Эта задача эффективно решается с использованием многожильных оптоволоконных разветвителей. Чтобы определить целесообразность использования оптоволоконных разветвителей в указанных приложениях – были исследованы особенности спектров, полученных при освещении торца по схемам, изображенным на Рис. 2, 3.

Полная числовая апертура волокна – 0,22. Угол схождения пучка для системы Рис. 2 – 0,2.

$$N = \arctan\left(\frac{D}{S'}\right). \quad (3)$$

Здесь  $N$  – числовая апертура системы,  $D = 15\ \text{мм}$  – апертура последней линзы системы,  $S'$  – задний отрезок последней линзы. Для системы Рис. 2  $S' = 75\ \text{мм}$  и  $N = 0,2$ , для Рис. 3  $S' = 150\ \text{мм}$  и  $N = 0,1$ .

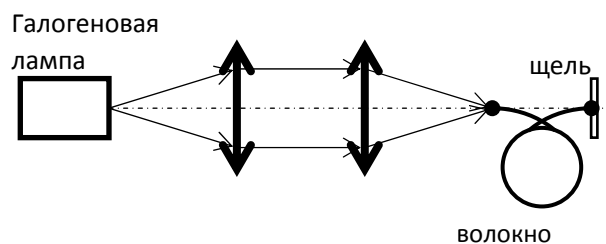


Рис. 2. Схема освещения входной щели спектрометра. Система освещает входной торец волокна изображением источника

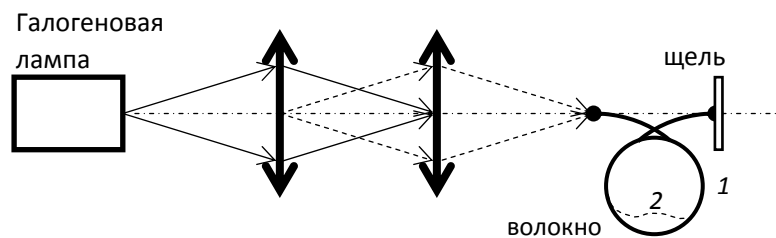


Рис. 3. Схема освещения входной щели спектрометра. Система освещает входной торец волокна изображением первой линзы:

1 – свободное положение волокна; 2 – внесены дополнительные изгибы

Также был изготовлен спектрометр с двумя дифракционными решетками R1000 с плотностью штрихов 2 400 и 900 штр./мм, с радиусом кривизны 1 000 мм, установленных согласно схеме (Рис. 4). Такая схема позволяет использовать только одну входную щель для двух полихроматоров. Разделение излучения выполняется с использованием пары поворотных последовательно расположенных плоских зеркал.

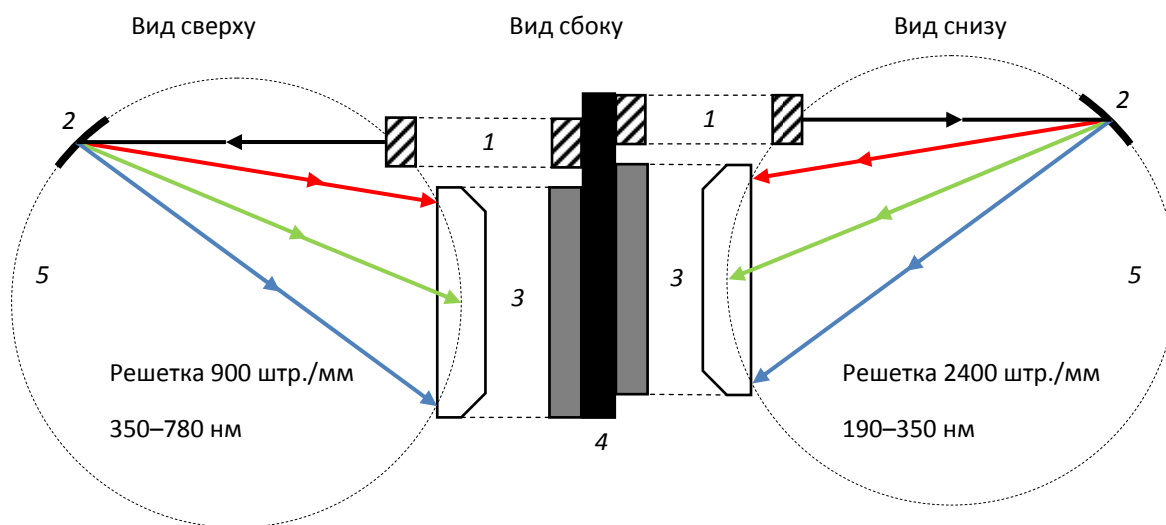


Рис. 4. Схема расположения полихроматоров спектрометра с одной входной щелью:

1 – поворотное зеркало; 2 – вогнутая дифракционная решетка; 3 – линейка детекторов БЛПП 2000; 4 – рама прибора; 5 – круг Роуланда

Для полного использования светосилы спектрометра было предложено контролировать качество юстировки системы освещения входной щели спектрометра по освещенности дифракционной решетки. Для этого было решено регистрировать изображение решетки на матрице USB-камеры. Для того чтобы

избежать влияния камеры на качество регистрируемого спектра – было принято решение регистрировать изображение решетки в направлении нулевого порядка дифракции. Также необходимо, чтобы все освещенные участки рабочей области решетки регистрировались камерой, чтобы контролировать качество освещения решетки и, соответственно – качество юстировки системы освещения. В этом случае есть два главных ограничения: размеры решетки –  $50 \times 60 \text{ мм}^2$  и размеры матрицы –  $3 \times 4 \text{ мм}^2$ , а также большой неисправленный астигматизм решетки в направлении нулевого порядка спектра [17, 18]. В связи с этими обстоятельствами использование линзы для построения изображения решетки на матрице камеры по представленной схеме (Рис. 5) не подходит.

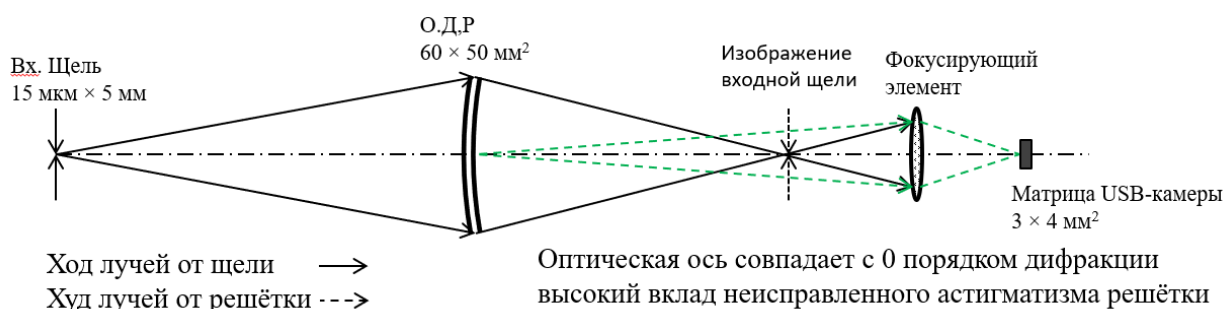


Рис. 5. Схема регистрации изображения дифракционной решетки на матрице USB-камеры

Поэтому было решено использовать сферическое зеркало для построения изображения решетки в схеме Z-хода лучей. Углы подбирались таким образом, чтобы скомпенсировать астигматизм решетки.

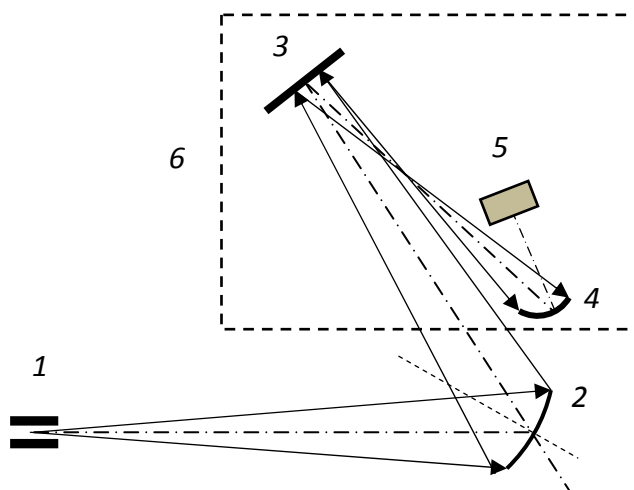


Рис. 6. Схема контроля освещенности дифракционной решетки:

1 – входная щель спектрометра,  $15 \text{ мкм} \times 5 \text{ мм}$ ; 2 – дифракционная решетка R1000  $50 \times 60 \text{ мм}^2$ , плоское зеркало  $32 \times 45 \text{ мм}^2$ ; 3 – сферическое зеркало R100  $\text{Ø}21 \text{ мм}$ ; 4 – матрица USB-камеры  $3,6 \times 4,8 \text{ мм}^2$ ; 6 – система контроля

## Результаты

Сравнение ширины спектральных линий, полученных в макетах спектрометров, собранных с использованием дифракционных решеток R1000 и R2000 по схеме Рис. 1, приведено на Рис. 7. Разрешение решетки R2000 составляет 4,5–6 мкм.

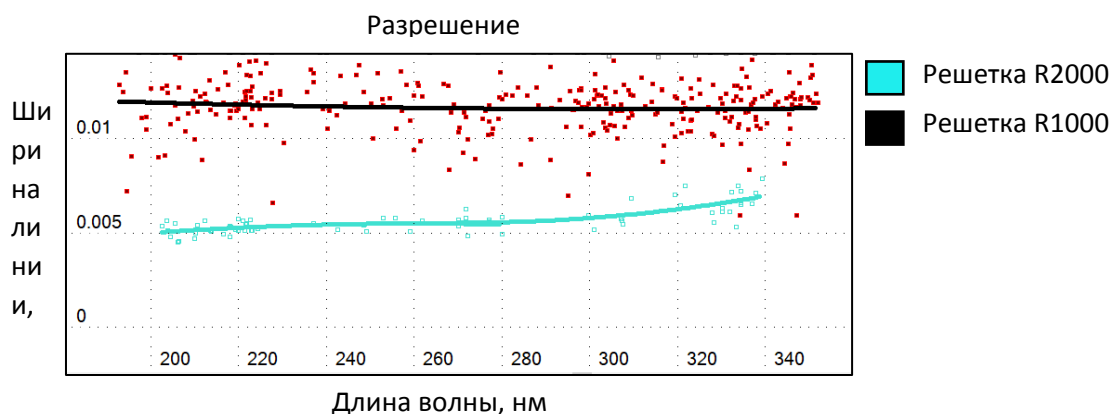


Рис. 7. Сравнение ширины спектральных линий макетов спектрометров с использованием дифракционных решеток с радиусом 1 000 мм и 2 000 мм

Сравнение яркости спектров, отражающее разность в светосиле макетов, представлено на Рис. 8. Решетка R2000 проигрывает решетке R1000 в 3–10 раз в диапазоне 190–330 нм.

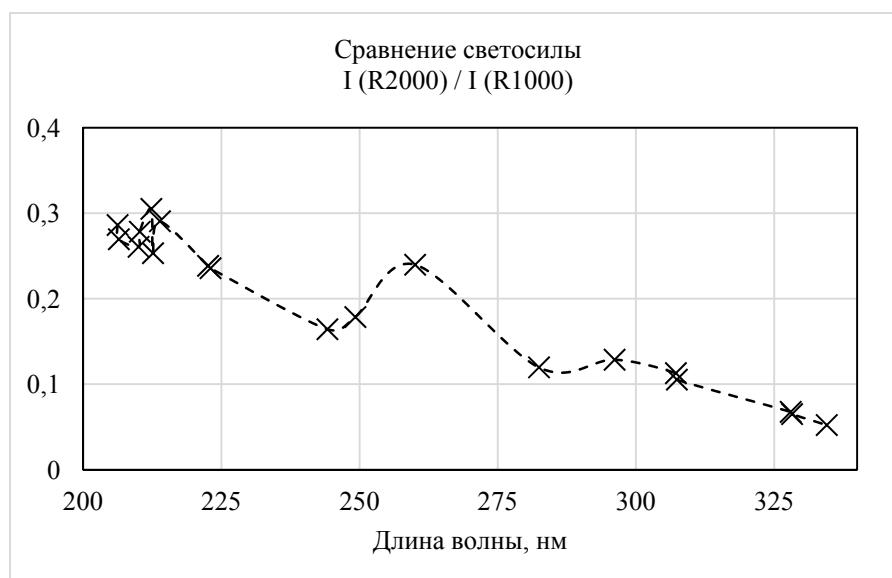


Рис. 8. Сравнение светосилы макетов спектрометров с дифракционными решетками R1000 и R2000

При освещении торцов волоконных жгутов по схемам Рис. 2, 3 были зарегистрированы следующие спектры в видимой области спектра (Рис. 9, 10). При освещении торца волокна изображением источника – в спектре не наблюдается особенностей, которые могут повлиять на качество спектрального анализа. В случае освещения торца волокон изображением равномерно освещенной линзы в спектре наблюдаются низкочастотные модуляции с периодом 50–80 нм (550–1050 мкм), с глубиной модуляции ~ 6 % в диапазоне 500–760 нм.

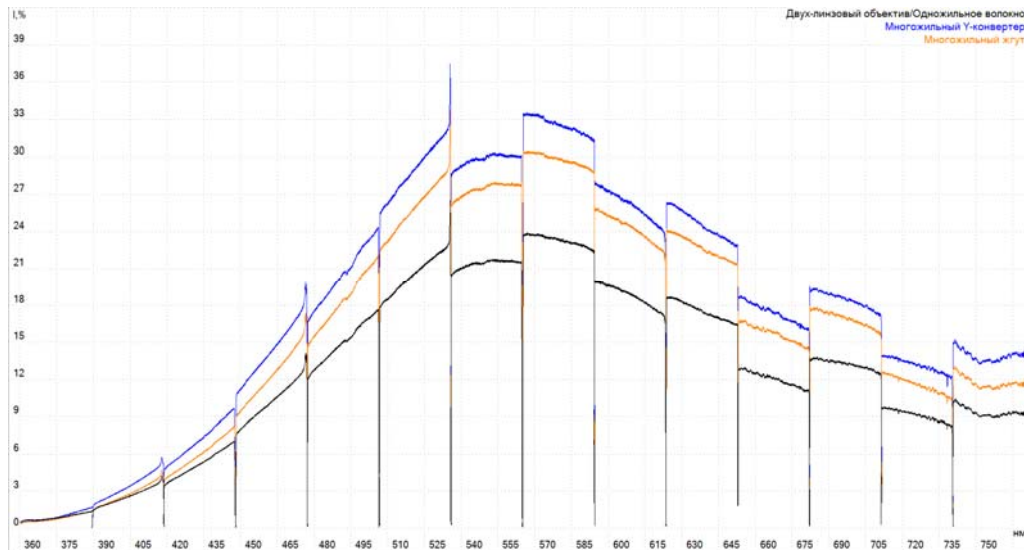


Рис. 9. Спектры галогеновой лампы в области 350–770 нм с использованием оптико-волоконных жгутов. Входной торец освещается изображением тела свечения источника. Особенности спектра не наблюдаются

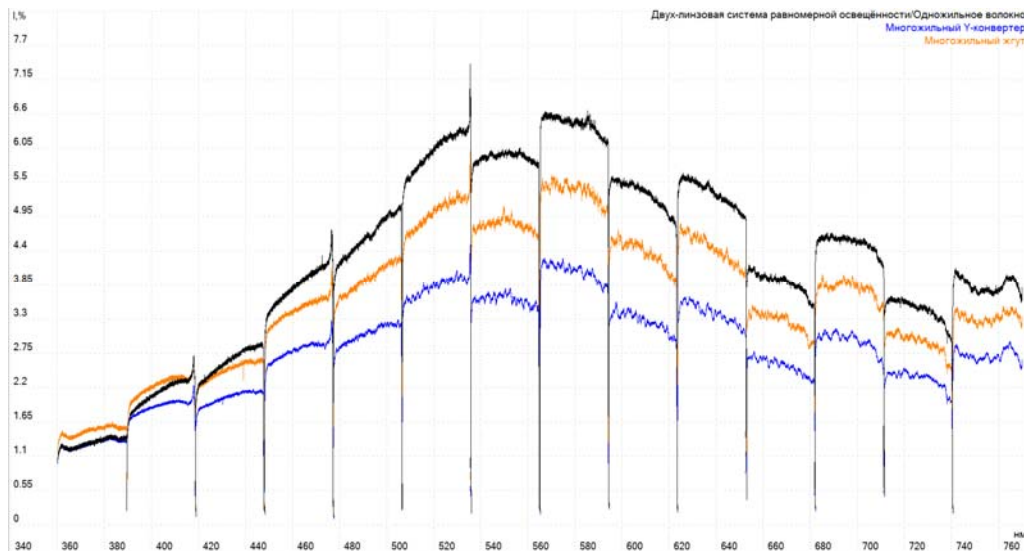


Рис. 10. Спектры галогеновой лампы в области 350–770 нм с использованием оптико-волоконных жгутов. Входной торец освещается изображением равномерно освещенной первой линзы системы освещения. Наблюдается низкочастотная модуляция спектра от 500 нм до 760. Период – 0,6–1 мм, глубина ~6 %



На Рис. 11 приведен спектр, зарегистрированный спектрометром со спаренными полихроматорами, использующий одну входную щель (см, Рис. 4), на Рис. 12 – разрешение прибора. Прибор позволяет регистрировать спектр в диапазоне 190–760 нм, и обеспечивает разрешение 12 пм в УФ-области и 35 пм в видимой.

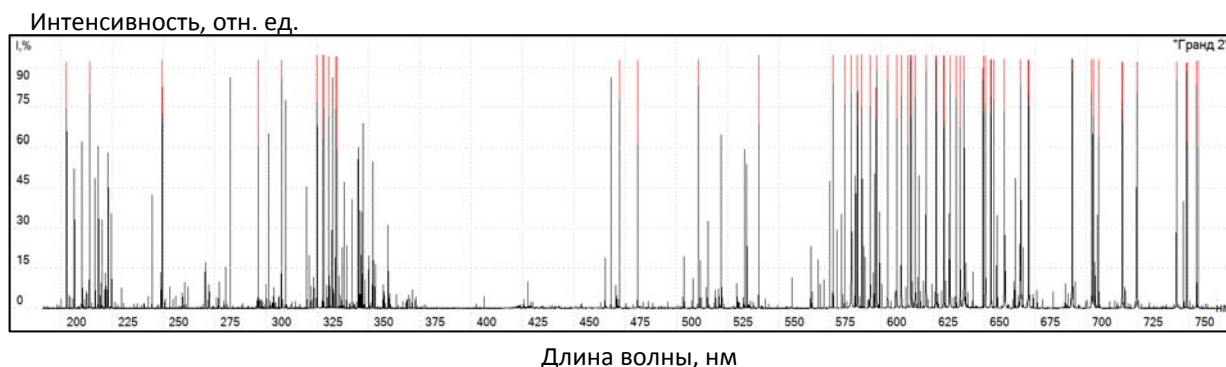


Рис. 11. Спектр лампы ПК (CuZn), зарегистрированный спектрометром Гранд-2

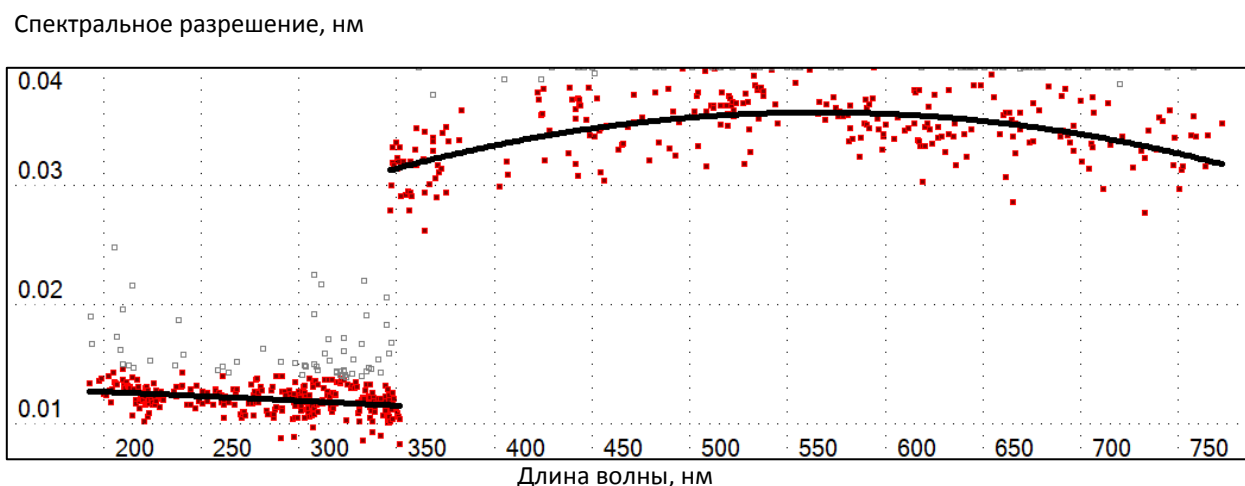


Рис. 12. Спектральное разрешение спектрометра Гранд-2

### *Обсуждение*

Повышение разрешения спектрометра с вогнутой дифракционной решеткой R2000 по сравнению с R1000 согласуется с теоретическими ожиданиями. Также решетка R2000 проигрывает решетке в светосиле в 3–10 раз, основная причина этого в неполной компенсации астигматизма решетки R2000. Изображение входной щели, формируемое решеткой в области регистрации в саггитальной плоскости – достигает 20 мм при размере фотодетектора 1 мм. Однако в предполагаемой области использования прибора – сцинтилляционный спектральный анализ – важным параметром является разрешение, так как сцинтил-

ляционный спектр имеет высокую яркость при большом количестве спектральных линий [15].

Наблюдаемые модуляции интенсивности спектра в многожильных волокнах при освещении торца изображением линзы не изучались отдельно в контексте данной работы, и представляют из себя потенциальную тему для проведения дальнейшего исследования. Модуляции могут быть вызваны тем, что в случае освещения торца по схеме Рис. 3 – происходит не полное заполнение мод, вызванное существенным несоответствием сходимости пучка и числовой апертуры волокна [19]. В результате, в плоскости дисперсии спектр модулируется некомпенсированной интерференционной структурой, вызванной взаимодействием заполненных мод. Было обнаружено, что внесение дополнительных напряжений в волокно (см. Рис. 3, 2) – удается скомпенсировать наблюдаемую модуляцию без потери яркости спектра (Рис. 13). Это может быть объяснено тем, что происходит перераспределение заполненности мод волокна таким образом, что позволяет в значительной степени скомпенсировать интерференцию в плоскости дисперсии.

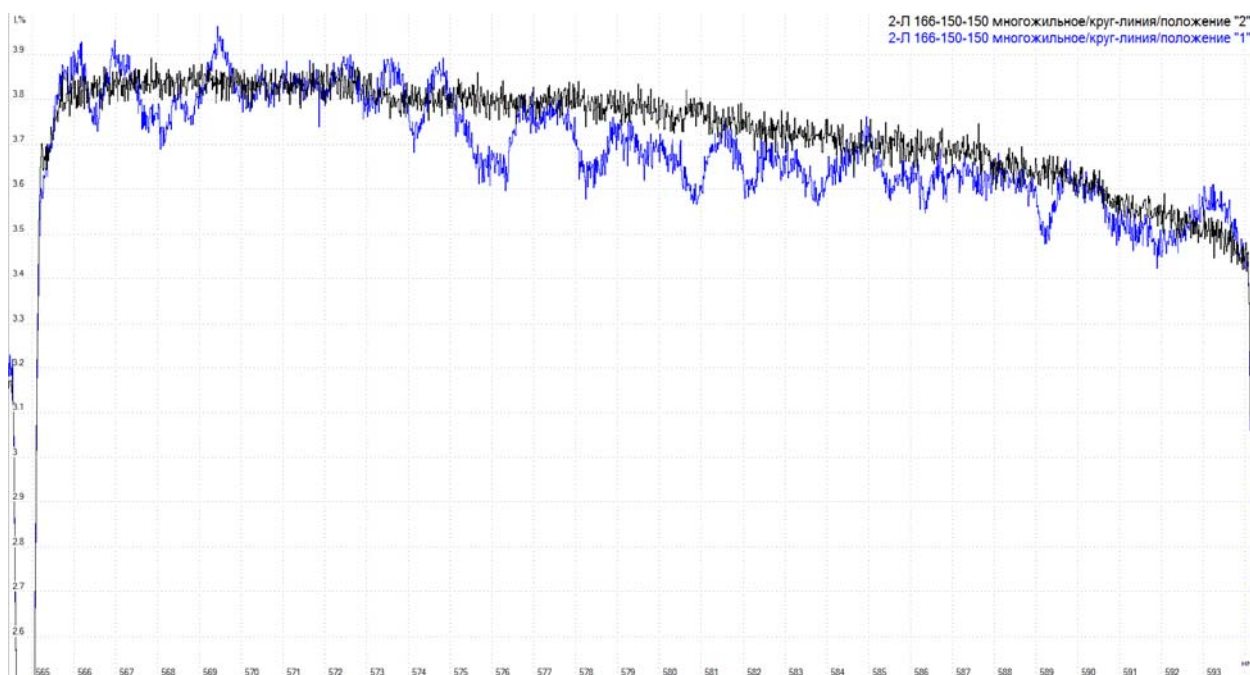


Рис. 13. Эффект компенсации модуляции при внесении дополнительных напряжений

Этот эксперимент показывает, что использование опико-волоконных разветвителей оказывается неоптимальным подходом для разделения излучения в случае работы с малыми, нестабильно излучающими источниками, например – искровыми и дуговыми разрядами, поскольку в этом случае необходимо использовать трехлинзовую систему освещения [20], что приведет к наблюдаемому эффекту.

Спектрометр Гранд-2, собранный по схеме Рис. 4, обеспечивает широкий рабочий спектральный диапазон – 190–760 нм и высокое разрешение – 12 пм в УФ и 35 пм в видимой области благодаря использованию двух полихроматоров по схеме Пашена – Рунге с вогнутыми дифракционными решетками. Высокая светосила обеспечивается использованием только одной входной щели, за которой разделение излучения выполняется парой последовательно расположенных плоских зеркал, каждое из которых направляет часть пучка в один из полихроматоров. Спектрометр имеет вертикальную ориентацию и в случае работы с вертикально вытянутыми источниками требует использования блока поворота изображения на  $90^\circ$ , так как ориентация щели прибора также повернута на  $90^\circ$  и имеет горизонтальную ориентацию.

### *Заключение*

В результате данной работы было установлено, что дифракционная решетка R2000 обеспечивает большее разрешение (4,5 пм) в УФ области, чем R1000 – 12 пм, при этом светосила спектрометра с использованием решетки R2000 – меньше в 3–10 раз по сравнению со спектрометром с решеткой R1000.

Несогласованность сходимости пучка и числовой апертуры волокна приводит к появлению низкочастотных модуляционных полос в спектре с периодом 50–80 диодов (550–1050 мкм) и глубиной модуляции ~ 6 %.

Был реализован и испытан новый спектрометр Гранд-2, использующий одну входную щель для двух полихроматоров по схеме Пашена – Рунге, с рабочим спектральным диапазоном 190–760 нм и разрешением 12 пм в УФ, и 335 пм в видимой области.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бабушкин А. А., Бажулин П. А., Королев Ф. А., Левшин Л. В., Прокофьев В. К., Стриганов А. Р. Методы спектрального анализа. – М. : Изд-во МГУ, 1962. – 409 с.
2. Гармаш А. В. Введение в спектроскопические методы анализа. Оптические методы анализа. – М., 1995. – 38 с.
3. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Атомная спектроскопия / 5-изд. 2009, УРСС. – 416 с.
4. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ: пер. с болг. Г. А. Шейниной / под ред. С. З. Яковлевой. – Л. : Химия, 1983. – 144 с.
5. Метод дуговой атомной спектрометрии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров : учебно-методическое пособие. – Томск, 2014. – 76 с.
6. Лабусов В. А., Болдова С. С., Зарубин И. А. и др. Атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения для одновременного многоэлементного анализа // Аналитика и контроль – 2019. – Т. 23, № 1. – С. 451–457.
7. 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.
8. Зарубин И. А. Возможности малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном спектральном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83, № 1, ч. 2. – С. 114–117.

9. Лебедева В. В. Техника оптической спектроскопии. – М. : МГУ, 1986. – 352 с.
10. Пейсахсон И. В. Оптика спектральных приборов. – Л. : Машиностроение, 1975. – 312 с.
11. Palmer C. Diffraction Grating Handbook – 7th edition. – New York: Newport Corporation, 2014. – 265 p.
12. Белокопытов А. А. Голограммные дифракционные решетки в двойном монохроматоре / А. А. Белокопытов, Э. Р. Муслимов, А. Ф. Скочиллов // Сборник трудов 12-й Международной конференции «Голография. Наука и практика». – Казань : КНИТУ-КАИ, 2015. – С. 256–259.
13. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Зарубин И. А. Новые спектральные комплексы на основе анализаторов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83, № 1, ч. 2. – С. 15–20.
14. Зарубин И. А., Лабусов В. А., Бабин С. А. Сравнение малогабаритных спектрометров, построенных по разным оптическим схемам // Интерэкспо ГЕО-Сибирь. XIV Междунар. науч. конгр. : Междунар. науч. конф. «СибОптика-2018» : сб. материалов в 2 т. (Новосибирск, 23–27 апреля 2018 г.). – Новосибирск : СГУГиТ, 2018. Т. 2. – С. 126–133.
15. Дзюба А. А., Лабусов В. А., Бабин С. А. Оптимизация базовой экспозиции твердотельного детектора излучения в сцинтилляционном атомно-эмиссионном спектральном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 19, № 1. – С. 6–12.
16. Лабусов В. А., Болдова С. С., Зарубин И. А. и др. Атомно-абсорбционный спектрометр с источником непрерывного спектра и анализатором МАЭС для одновременного многоэлементного анализа // Применение анализаторов МАЭС в промышленности : материалы 16 междунар. симп., Новосибирск, 14–16 авг. 2018 г. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2018. – С. 7–14. – ISBN 978-5-7692-1611-4.
17. Зарубин И. А. Характеристики малогабаритных спектрометров с дифракционными решетками разных типов / И. А. Зарубин, В. А. Лабусов, С. А. Бабин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85, № 1–2. – С. 117–121. – DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-117-121.
18. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. – М. : Наука, 1965. – 324 с.
19. Листвин А. В., Листвин В. Н., Швырков Д. В. Оптические волокна для линий связи. – М., 2003. – 107 с.
20. 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, № 1/2. – С. 114–116.

© А. Д. Безруков, И. А. Зарубин, 2019