

**В.А. Егоров, С.А. Егоров**

Институт радиопрофизики и электроники им. А.Я. Усикова НАН Украины, Харьков

## **АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР**



*Представлены результаты работы по созданию аппаратуры и программно-алгоритмического обеспечения автоматизированного атомно-эмиссионного спектрометра для проведения анализов элементного состава вещества в лабораторных, заводских и полевых условиях.*

*К л ю ч е в ы е с л о в а: атомно-эмиссионный анализ, спектрометр, фотоэлектрический детектор.*

### **ВВЕДЕНИЕ**

Эмиссионный спектральный анализ — один из наиболее мощных и распространенных методов контроля материалов на металлургических и металлообрабатывающих предприятиях, в геологоразведке и при проведении экологического контроля. Этим объясняется большая насыщенность предприятий аналитической аппаратурой. Как правило, это приборы выпуска 1960–80 гг., выполненные на устаревшей элементной базе, рассчитанные на работу с мокрым фотопроцессом по уже устаревшим и трудоемким методикам. В связи с этим все более актуальной становится задача перевооружения отечественных предприятий современной аппаратурой, созданной с использованием последних достижений электроники, компьютерной техники и современного программно-алгоритмического обеспечения. В последние годы была создана элементная база для перехода от фотографической регистрации информации к фотоэлектронной, основанной на использовании фоточувствительных приборов с зарядовой связью. Применение этих приборов для регистрации спектров открывает дополнительные возможности совершен-

ствования оптических блоков, генераторов плазмы и других компонентов эмиссионных спектрометров. Это позволяет выполнить их разработку в портативном варианте, повысить экспрессность получения результата, его точность и улучшить другие потребительские качества. Особенно большое значение фотоэлектронная регистрация имеет при исследовании процессов, которые происходят в самом ответственном блоке спектрометра — генераторе плазмы (атомизаторе). Фотоэлектрическое детектирование сигнала и его компьютерная обработка в режиме реального времени позволяют эффективно управлять режимом генератора плазмы, что значительно улучшает его аналитические свойства.

Идея атомно-эмиссионного способа анализа состоит в измерении относительных амплитуд спектральных линий возбужденных атомов анализируемых элементов. Обычно измеряются амплитуды не всех спектральных линий, а специально подобранных, так называемых "гомологических пар" линий. Возбуждение интересующих нас линий обеспечивает генератор плазмы, который совершает отбор проб, испарение и преобразование вещества в плазменное состояние. Точность анализа в основном зависит от свойств генератора плазмы.

Он должен обеспечивать такой режим работы, при котором основная энергия излучается в "гомологических" линиях, а все остальные (мешающие) линии подавлены.

Для выделения "гомологических" линий необходимо иметь оптический блок возможно большей дисперсии и светосилы. Создание такого блока являлось одной из основных задач настоящей работы.

### ДИСПЕРСИОННЫЙ БЛОК СПЕКТРОМЕТРА

Дисперсионный оптический блок предназначен для разложения светового потока на спектральные составляющие. В спектроскопии применяют в основном два типа диспергирующих элементов: призмы и дифракционные решетки. Обычно призмы применяют в полосах пропускания стекла и кварца, т.е. в видимом и соседними с ним диапазонах. С укорочением длины волны альтернативу дифракционной решетке найти трудно. Поэтому при разработке дисперсионного блока мы использовали вогнутую дифракционную решетку. Вогнутая решетка обладает одновременно и диспергирующими, и фокусирующими свойствами. Она строит монохроматические изображения щели на фокальной поверхности, имеющей форму кругового цилиндра (круг Роуланда) [1]. Оптическая схема дисперсионного блока представлена на рис. 1.

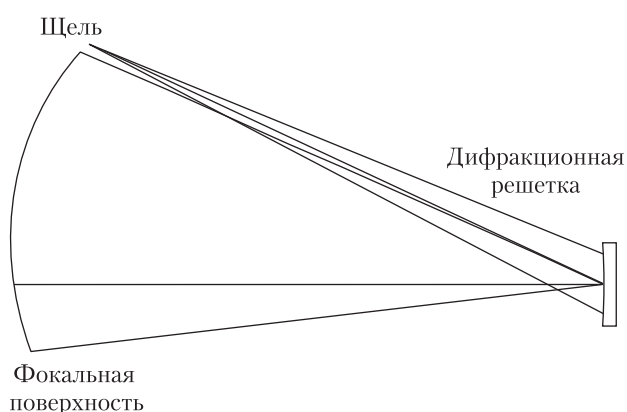


Рис. 1. Оптическая схема дисперсионного блока

Основные параметры блока – спектральное разрешение, спектральный диапазон, относительное отверстие, пропускание света – сложным образом связаны друг с другом и определяются в основном характеристиками дифракционной решетки.

Для прибора была выбрана дифракционная решетка со следующими характеристиками:

- ✦ размер решетки –  $40 \times 50$  мм;
- ✦ количество штрихов на 1 мм – 1 800;
- ✦ относительное отверстие – 1:10 при радиусе кривизны поверхности решетки, равном 500 мм;
- ✦ дисперсия – 11 А/мм;
- ✦ спектральный диапазон – 1 700 – 4 500 А;
- ✦ размер пиксела фотодетектора –  $8 \times 200$  мкм;
- ✦ дифракционное разрешение в первом порядке  $\Delta\lambda = 0,02$  А, что в линейной мере, для коротковолнового конца диапазона, составляет 1,8 мкм;
- ✦ расчетные аберрации для всего спектрального диапазона не превышают 5,6 мкм.

Расчет дифракционной решетки производился с учетом концепции прибора в целом для обеспечения согласования спектрального диапазона прибора, спектрального разрешения и размера пиксела полупроводниковых фотоприемников. В качестве базовой была взята классическая схема Пашена–Рунге с расположением входной щели и фотоприемников на круге Роуланда [1]. Такая схема обеспечивает максимальную простоту и минимальное количество отражений, а значит и потерь на поглощение и рассеяние света, что особенно важно для диапазона вакуумного ультрафиолета. Для расчетов использовался пакет оптического моделирования ZEMAX. Расчеты показали, что классическая нарезная дифракционная решетка обеспечивает необходимую разрешающую способность только при диаметре круга Роуланда больше метра и светосиле  $1/20$  и меньше. Для того чтобы обеспечить умеренные габариты прибора и высокую светосилу, были рассмотрены варианты голографических и нарезных дифракционных решеток с исправлен-

ными абберациями. В результате проведенной работы была рассчитана нарезная вогнутая дифракционная решетка с переменным шагом нарезки и криволинейными штрихами.

Внешний вид спектрометра изображен на рис. 2.

Управление спектрометром осуществляется в основном с клавиатуры компьютера. На переднюю панель вынесены только органы управления и контроля газовой автоматики. Блок газовой автоматики обеспечивает стабильную подачу аргона для продувки электродного блока и заполнения оптического блока. В верхней части прибора видно прижимное устройство электродного блока для закрепления вручную исследуемых образцов.

#### СИСТЕМА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОМЕТРА

Система фотоэлектрической регистрации эмиссионных спектров состоит из аппаратурной и программной частей.

Аппаратурная часть спроектирована с использованием в качестве фотоприемников приборов с зарядовой связью (ПЗС). Подробные характеристики применяемых в спектральном анализе ПЗС можно найти в [2]. Мы использовали приборы японского производства TCD1304AP фирмы TOSHIBA. Каждый из них содержит 3 648 фотодиодов, имеющих размеры 8 мкм вдоль направления дисперсии и 200 мкм поперек. Таким образом, один фотоприемник перекрывает 29 мм спектра. Для регистрации всего диапазона спектрографа было установлено 9 фотоприемников. Кроме того, в состав прибора входят схемы синхронизации и управления, аналого-цифровые преобразователи (АЦП), интерфейсные схемы для связи с базовым компьютером. Использование ПЗС фотоприемников имеет преимущества как перед фотографической регистрацией, так и перед регистрацией с помощью ФЭУ, а именно:

- ✦ получение результатов в режиме реального времени;

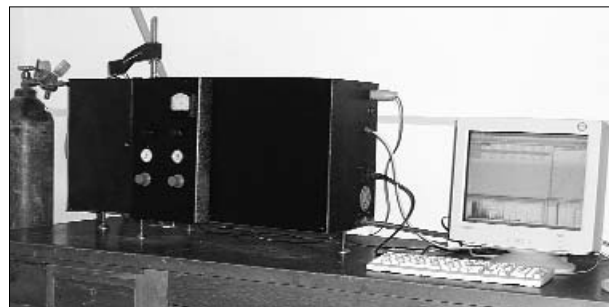


Рис. 2. Внешний вид спектрометра

- ✦ прямое фотоэлектрическое преобразование света, высокая точность фотометрирования;
- ✦ прямой ввод в компьютер и автоматическая обработка спектральных данных;
- ✦ отсутствие "мокрого" процесса обработки фотоматериалов с последующим фотометрированием;
- ✦ широкий диапазон спектральной чувствительности;
- ✦ отсутствие ограничений на количество регистрируемых линий;
- ✦ возможность анализа формы линии;
- ✦ возможность анализа фона под линией;
- ✦ высокая надежность твердотельных электронных компонентов;
- ✦ возможность ведения баз данных и архивов.

От параметров применяемых ПЗС сенсоров зависит разрешающая способность, величина спектрального и динамического диапазона регистратора, а также другие характеристики.

Разрешающая способность регистратора зависит от соотношения размеров пиксела и полуширины спектральной линии. Чем меньше это соотношение, тем выше разрешающая способность регистратора. Это обусловлено аппаратной функцией дисперсионного блока, шириной входной щели, а также естественным уширением спектральной линии. Аппаратная функция спектрографа составляет в линейной мере 5,6 мкм, ширина щели — около 10 мкм. Таким образом, отношение размера пиксела к полуширине спектральной линии в нашем случае близко к единице. Такого разрешения достаточно для решения большинства задач

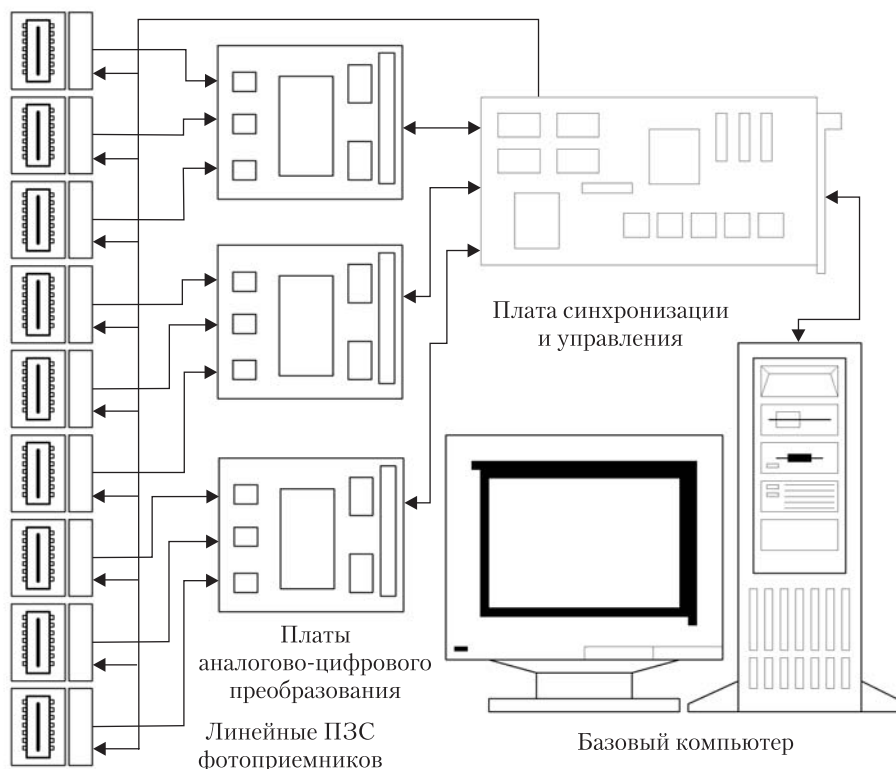


Рис. 3. Система фотоэлектрической регистрации

практического спектрального анализа. Для решения задач, связанных с реализацией более высокого разрешения, нами разработан метод получения субпиксельного разрешения.

Спектральная характеристика фотоприемников определяется теоретическим квантовым выходом кремния, величиной оптического поглощения, технологическими особенностями производства сенсоров. В отличие от классических ПЗС сенсоров, спектральный диапазон которых в ультрафиолетовой области определяется пропусканием электродов из полисиликона, покрывающих фоточувствительную область, использованные в нашем регистраторе линейные ПЗС сенсоров имеют отдельные фоточувствительную и транспортную зоны. Это обеспечило близкий к теоретическому спектральный диапазон для кремния с учетом коэффициента отражения поверхности кристалла.

Динамический диапазон регистратора определяется отношением его собственных шу-

мов к максимальному сигналу, регистрируемому в пределах линейного участка передаточной характеристики. Основными компонентами шума являются следующие: нестабильность темнового тока фотодиодов, шумы считывания и шумы квантования аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Первые две компоненты 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 компонент, 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 систе-

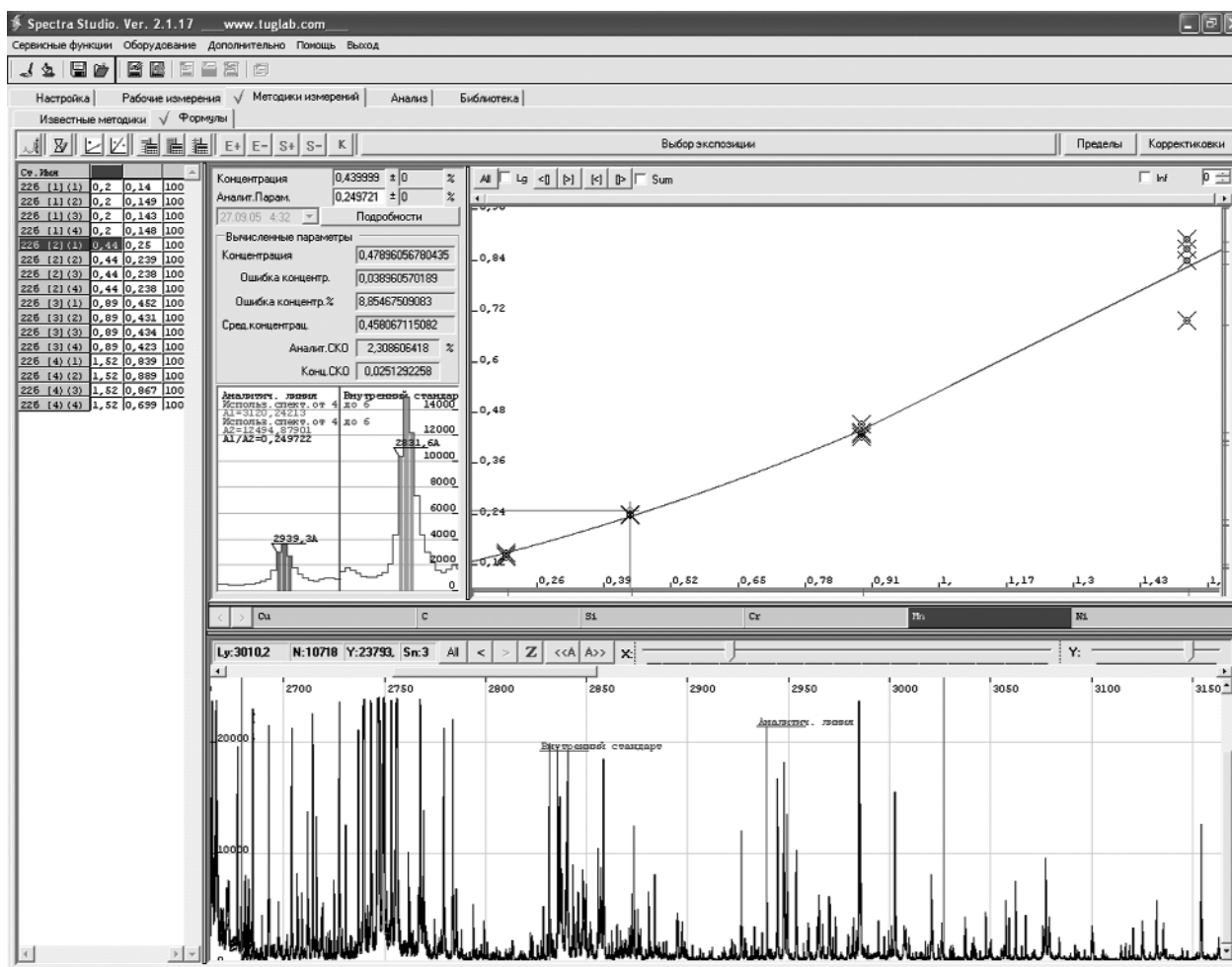


Рис. 4. Экран программы обработки результатов эксперимента

математические ошибки при некорректном сглаживании результатов измерений. Такого рода ошибки, связанные с использованием прямоугольного ядра сглаживания, исследованы нами в работе [3]. Применение прямоугольного ядра сглаживания при неопределенном положении спектральной линии относительно пикселей детектора и неизвестной ее ширине может повлечь за собой потери точности анализа и/или ухудшить разрешающую способность.

Структурная схема системы фотоэлектрической регистрации представлена на рис. 3.

Аппаратурная часть комплекса состоит из таких основных блоков:

- 1) плата линейных ПЗС фотоприемников;
- 2) плата аналого-цифровых преобразователей;
- 3) плата синхронизации и управления;
- 4) базовый компьютер.

#### ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ СПЕКТРОМЕТРА

Прибор, оснащенный программным комплексом Spectra Studio, может производить обработку спектров в реальном масштабе времени, рассчитывать и строить градуировочные графики, формировать диаграммы работы и архива данных, создавать базу данных спектральных линий, а также выполнять другие

вспомогательные операции. Рабочее окно программы представлено на рис. 4.

Программный комплекс Spectra Studio имеет основные особенности:

1. В качестве интерфейса связи с компьютером используется интерфейс Ethernet, который зарекомендовал себя как надежный универсальный стандартизированный помехозащищенный интерфейс, являющийся промышленным стандартом и поддерживаемый широким спектром недорогой периферии.

2. В качестве протокола обмена используется один из протоколов Интернета — UDP, что гарантирует совместимость программного обеспечения с будущими реализациями операционных систем. Кроме того, прибор может быть легко встроен в существующую сетевую инфраструктуру.

3. Программное обеспечение поддерживается практически всеми широко известными операционными системами: Windows 8x, Windows NT, Windows Me, Windows XP, Linux (RedHat), Free BSD, Solaris.

4. Программно-аппаратный комплекс нечувствителен к температурно-механическим изменениям в оптике.

5. Все измеренные спектры хранятся в компьютере, поэтому можно производить повторную обработку результатов измерений по измененным методикам с использованием других стандартов без повторного прожига образцов.

6. За один проход система выдает результаты по всем занесенным в методику химическим элементам.

7. Имеется возможность определения одной концентрации по нескольким аналитическим линиям с последующей статистической обработкой и выдачей единого результата.

8. Методика может выполнять расчеты по десяти алгоритмам и больше, которые могут выполняться либо автоматически, либо вручную.

9. В систему встроен справочник спектральных линий с указанием таких характеристик, как интенсивность, длина волны, потенциал возбуждения и т.д. (около 100 000 линий).

10. Система автоматически сохраняет свое состояние и при любом сбое есть возможность отката к состоянию, записанному в прошлом. Хранится десять последних состояний системы, записанных автоматически при входе в систему или по требованию оператора.

11. Отчеты генерируются системой в стандартном и широко известном формате HTML. Заготовки для их генерации тоже хранятся в этом же формате и полностью доступны пользователю.

12. Имеется подсистема ограничения доступа пользователей к программе в зависимости от их функций.

Фотометрическая точность системы фотоэлектрической регистрации оценивалась по эталонному источнику светового потока с линейчатой структурой спектра и не превышала 1 %. Это значительно ниже уровня флуктуации дугового источника возбуждения, используемого при эмиссионном анализе.

## ВЫВОДЫ

Основные результаты теоретических и экспериментальных работ:

1. Классические вогнутые дифракционные решетки с прямолинейными, равномерно расположенными штрихами не обеспечивают необходимые для нашего прибора величины аббераций и светосилы. Поэтому был выполнен расчет дифракционной решетки с искривленными и неравномерно расположенными штрихами, имеющей приемлемые абберации.

2. Разработана оптико-механическая схема оптического блока, изготовлен и испытан его макет. Разработанный оптический блок эмиссионного спектрометра по сравнению с традиционными приборами имеет увеличенную светосилу и расширенный в сторону вакуумного ультрафиолета спектральный диапазон. Расширение спектрального диапазона в сторону вакуумного ультрафиолета позволяет с высокой точностью определять содержание таких труднодоступных для анализа элементов, как сера, фосфор и углерод.

3. Результаты испытаний показали, что в диапазоне 1 750—4 500 А оптический блок имеет спектральное разрешение не хуже 0,1 А при относительном отверстии 1/10.

4. Разработаны принципиальные и монтажные схемы, проведена сборка и наладка электронного блока эмиссионного спектрометра. Анализ работы электронного блока открыл новые возможности повышения разрешающей способности фотоэлектрического детектора. Осуществлена адаптация программного обеспечения с учетом параметров оптического блока.

5. Предприятия ОАО Харьковский машиностроительный завод "Світло шахтаря", ООО "Афалина" и "МЕТА" (г. Харьков) осуществили тестирование оптического блока и системы фотоэлектрической регистрации. На основании результатов тестирования было сделано заключение, что спектрометр может быть рекомендован в качестве измерительного средства при спектральных исследованиях на металлургических предприятиях.

*Работа выполнена в рамках инновационного проекта НАН Украины "Организация малосерийного производства автоматизированного спектрометра для эмиссионного спектрального анализа".*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пейсахсон И.В. Оптика спектральных приборов. — Л.: Машиностроение, 1975. — 312 с.

2. Лабусов В.А., Попов В.И., Бехтерев А.В., Путьмаков А.Н., Пак А.С. Многоэлементные твердотельные детекторы излучения большого размера для атомно-эмиссионного спектрального анализа // Аналитика и контроль, 2005. — Т. 9, № 2. — С. 104—109.
3. Егоров А.Д., Егоров В.А., Егоров С.А., Здор Е.В. Фотометрирование эмиссионных оптических спектров фотодиодными линейками // Радиофизика и электроника. — Харьков: Ин-т радиофизики и электроники НАН Украины, 2002. — Т. 7, № 2. — С. 422—425.

*В. А. Егоров, С. А. Егоров*

#### АВТОМАТИЗОВАНИЙ АТОМНО-ЕМИСІЙНИЙ СПЕКТРОМЕТР

Представлені результати роботи по створенню апаратури і програмно-алгоритмічного забезпечення автоматизованого атомно-емісійного спектрометра для проведення аналізів елементного складу речовини в лабораторних, заводських та польових умовах.

*Ключові слова:* атомно-емісійний аналіз, спектрометр, фотоелектричний детектор.

*V. Yegorov, S. Yegorov*

#### AUTOMATIC ATOMIC-EMISSION SPECTROMETER

The results of equipment and software development for automatic atomic-emission spectrometer allowing analyses of substance element composition in laboratory, factory and geological survey conditions are presented.

*Key words:* atomic-emission spectrum analysis, spectrometer, photoelectrical detector.

*Надійшла до редакції 01.08.07.*