

МАЛОГАБАРИТНЫЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

Р.Р. Ахметгалеева, Н.К. Павлычева

Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева-КАИ
Российская Федерация, 420111, г. Казань, ул. К.Маркса, 10

Аннотация. Представлен комплекс малогабаритных приборов, состоящий из спектрофлуориметра и спектрофотометра. Определены оптимальные технические характеристики. Оптические схемы приборов (спектрограф с плоским полем и S-образный спектрограф) основаны на голограммных дифракционных решетках с коррекцией aberrаций и отличаются достаточно высоким спектральным и пространственным разрешением, минимальными габаритами, большим относительным отверстием, конструктивной простотой, надежностью функционирования. Приведены результаты компьютерного моделирования и экспериментальные данные, полученные на макетных образцах приборов.

Ключевые слова: спектрограф, спектроанализатор, спектрофлуориметр, спектрофотометр, вогнутая голограммная дифракционная решетка, aberrационная функция, коррекция aberrаций.

Введение

Одной из важнейших проблем современного оптико-электронного приборостроения, в частности, спектрального приборостроения, является совершенствование его схемных решений. Необходимость ее решения продиктована непрерывно возрастающими требованиями со стороны науки и техники к качеству оптических приборов и систем различного назначения.

Миниатюризация источников излучения, оптических компонентов и электронных элементов управления и обработки сигнала позволили значительно уменьшить размер спектральных приборов. Между тем уменьшение габаритов неизбежно приводит к ухудшению метрологических параметров приборов. В результате требуется соблюсти определенный баланс между размерами прибора и его основными параметрами.

Анализ существующих спектральных приборов и опубликованных научных работ, посвященных их разработке и применению, показывает, что требования к их функциональным и эксплуатационным характеристикам постоянно возрастают, особенно, когда речь идет о частных задачах, таких как мониторинг шламовых вод гидротехнических сооружений (ГТС) [1]. Эти характеристики определяются в основном оптической схемой прибора и при использовании известных схемных решений не могут быть обеспечены. Большинство современных спектральных приборов основываются на вогнутых голограммных дифракционных решетках (ВДР). Такие решетки обладают широкими возможностями коррекции aberrаций. В связи с этим исследования и разработки по созданию и широкому применению на практике голограммных оптических элементов приобретают все большую актуальность.

Следовательно, возникает необходимость в разработке новых оптических схем. Разработанные оптические схемы могут быть использованы при создании новых спектральных приборов с улучшенными характеристиками, встроенных в единый автоматизированный комплекс и востребованы в экологическом экспресс-мониторинге, так как основными факторами при выборе методов исследования является быстрота, анализ в режиме реального времени, простота и безопасность выполнения анализа, возможность

работы в полевых условиях, а также стоимость оборудования при сохранении качественных функциональных характеристик приборов.

1. Аналитический обзор методов и малогабаритных спектральных приборов

Для успешного осуществления контроля состояния окружающей среды используются как классические методы химического анализа, так и физико-химические (инструментальный анализ, в том числе дистанционные) [2]. Методы химического анализа: гравиметрический и титриметрический, а физико-химические, такие как: спектральные, электрохимические, хроматографические [3]. Выбор наиболее перспективного метода зависит от перечня определяемых компонентов, а также от поставленной цели и решаемых задач.

Спектральный анализ является наиболее предпочтительным в проведении анализа при исследовании содержимого шламовых вод ГТС, ввиду экспрессности и простоты пробоподготовки.

Существуют различные методы спектрального анализа при исследовании состава веществ [4]. Такие методы, как масс-спектрометрия, электронный парамагнитный резонанс, ядерный магнитный резонанс и др., накладывают определенные ограничения на подготовку анализируемого объекта [5]. Несмотря на успешное использование их в аналитической химии, из-за сложности оборудования и малодоступности по причине высокой стоимости, большинством природоохранных лабораторий данные методы практически не используются [3], а Фурье-спектрометрия к тому же эффективна и рациональна при исследовании спектров в основном в инфракрасном (ИК) диапазоне [6]. Атомно-абсорбционный метод не позволяет проводить одновременное определение в пробе нескольких элементов, что существенно увеличивает время проведения анализа. Атомно-эмиссионный метод, несмотря на то, что позволяет решить эти задачи более оперативно с большими возможностями, как по номенклатуре химических элементов, так и по диапазону определяемых концентраций, требует специальных установок для возбуждения спектра (ИВС).

Перечисленные методы реализуются в условиях стационарных лабораторий, они применяются, когда аналитическую задачу нельзя решить более простыми средствами, на их основе невозможно создание мобильных комплексов. Поскольку основная часть времени обычно приходится на пробоподготовку, то ускорить работу в целом удастся преимущественно за счет сокращения времени на эту операцию либо даже - полного отказа от нее. Таким образом, можно говорить о тенденции к переходу на методы измерения, интегрированные в процесс либо действующие в реальном масштабе времени [7].

Наиболее оптимальными методами экспресс-анализа [8] являются спектрофотометрический и спектрофлуоресцентный методы. Особенно эти методы важны для контроля опасных и токсичных веществ.

Спектрофотометрический метод основан на спектрально-избирательном поглощении монохроматического потока световой энергии при прохождении его через исследуемый раствор и позволяет проводить измерения коэффициентов пропускания, оптической плотности и концентрации растворов. По результатам этих измерений в лабораториях ГТС определяют анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ), химическое потребление кислорода (ХПК) содержание хрома, железа, алюминия, формальдегид, ионы аммония, нитрит-ионы, фосфат-ионы.

Спектрофлуоресцентный метод анализа основан на исследовании флуоресценции веществ и обладает высокой чувствительностью. При наличии флуоресценции в образце спектр возбуждения флуоресценции может дать необходимую информацию, заменяя спектр поглощения [9]. При мониторинге содержимого гидротехнических сооружений этим методом измеряют массовую концентрацию неорганических и органических соединений в

жидкостях, определяют АПАВ, ХПК, а также содержание марганца, алюминия и нефтепродуктов.

Внедрение в широкую практику технологий спектрального анализа стало возможным благодаря достижениям оптоэлектроники. Определяющими являются два аспекта. С одной стороны – стремление быстро и эффективно производить “on-line” контроль большого количества технологических параметров, связанных с измерением спектральных характеристик в различных точках технологического оборудования. С другой – развитие микроэлектроники и связанных с ней технологий, позволяющих наладить серийное производство сравнительно недорогих миниатюрных спектрометрических датчиков с хорошо воспроизводимыми параметрами [10].

Спектроанализаторы получили в настоящее время широкое распространение, благодаря автоматизированным и компьютерным технологиям. К спектроанализаторам относят спектральные приборы [11] – спектрометры, спектрофлуориметры, спектрофотометры и т.д., в которых реализована автоматизация процесса измерений и обработки результатов, благодаря использованию многоканальных фотоэлектрических приемников излучения – диодных линеек [12]. Использование таких регистрирующих систем однозначно приводит к оптическим схемам спектрографов. Рынок приборов постоянно расширяется, поскольку появляются новые задачи, которые могут быть решены данными приборами. В зависимости от конкретных применений приборы различаются как по метрологическим параметрам, так и по стоимости. В связи с этим наметилась явная тенденция к переходу от универсальных дорогостоящих лабораторных установок к узкоспециализированным приборам.

В результате миниатюризации источников излучения, оптических компонентов и электронных элементов управления и обработки сигнала появился новый класс спектрометров – малогабаритные (миниатюрные) спектрометры (спектроанализаторы), в международной терминологии *miniature spectrometers*. Спектроанализаторы такого класса могут использоваться не только в стенах лабораторий, но и в полевых условиях, что значительно расширяет круг решаемых ими задач [5].

Современный спектрометр (спектроанализатор) для встраиваемых приложений, как правило, представляет собой небольшой прибор с характерными геометрическими размерами 50-100 мм, имеющий в своем составе отдельно смонтированные нерегулируемую входную щель, диспергирующий элемент (в большинстве случаев – дифракционную решетку) и приемник излучения (фотодиодную линейку или ПЗС) [10].

Особенно важно то, что спектроскопические способы могут быть реализованы непосредственно на месте нахождения подлежащего исследованию образца, причем без разрушения образца, при многократном исследовании одной и той же пробы, и выдавать результат анализа в реальном времени. Это позволяет своевременно вмешаться в процесс, осуществляя требуемые регулировки, либо вообще прервать работу в связи с аварийной ситуацией и т.п. [7].

С целью выбора оптимальных технических характеристик малогабаритных спектроанализаторов для мониторинга содержимого ГТС рассмотрены спектральные приборы, находящиеся в оснащении лабораторий ГТС РТ, спектрофлуориметры и спектрофотометры, включенные в базу данных Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений РОССТАНДАРТ (госреестр) [13], а также современные малогабаритные спектроанализаторы [14].

Из анализа оснащенности лабораторий ГТС, проводящих мониторинг шламовых вод ГТС следует, что для проведения спектрофотометрического анализа используются фотоколориметр КФК-3 (Россия), спектрофотометры Сф-56 (Россия), UNICO 1201 (USA, Россия), ПЭ 5400В (Китай), для проведения спектрофлуоресцентных исследований, в основном, используют флуориметр «Флюорат 02-3М». Все эти приборы – крупногабаритные и маломобильные, кроме того, не представляется возможным объединить их в единый комплекс для проведения экспресс-анализа в полевых условиях.

Приборы, включенные в госреестр, также крупногабаритные и маломобильные, кроме того, в основном, они иностранного производства.

С учетом характеристик рассмотренных приборов и особенностей многоканальных приемников излучения для разработки оптических схем малогабаритных спектроанализаторов определены следующие оптические характеристики:

1) малогабаритный спектрофлуориметр для мониторинга шламовых и сточных вод ГТС должен иметь следующие оптические характеристики: рабочий спектральный диапазон 250-900 нм; габаритные размеры не более 100 мм; разрешение не менее 4,5 нм; оптическая схема на основе вогнутой голограммной дифракционной решетки, приемник излучения - диодная линейка (ПЗС).

2) малогабаритный спектрофотометр для мониторинга шламовых и сточных вод ГТС должен иметь следующие оптические характеристики: рабочий спектральный диапазон 200-1000 нм; габаритные размеры не более 100 мм; разрешение не менее 6 нм; оптическая схема на основе вогнутой голограммной дифракционной решетки, приемник излучения - диодная линейка (ПЗС).

2. Оптическая схема спектрофлуориметра

Представлены результаты исследования оптических схем спектрофлуориметра на основе вогнутой голограммной дифракционной решетки (ВГДР) с плоской поверхностью регистрации (рис. 1).

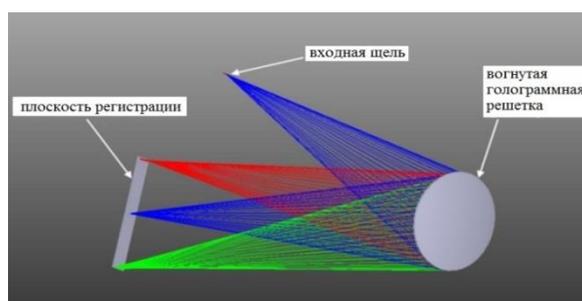


Рис. 1. Ход лучей в оптической схеме с плоским полем

Расчет основан на использовании абберационной функции ВГДР. Эта функция имеет вид [15]:

$$V(y, z) = -yF_0 + \frac{y^2}{2r} F_1 + \frac{z^2}{2r} F_2 + \frac{y^3}{2r^2} F_3 + \frac{yz^2}{2r^2} F_4 + \frac{y^4}{8r^3} F_5 + \frac{y^2 z^2}{4r^3} F_6 + \frac{z^4}{8r^3} F_7, \quad (1)$$

Коэффициенты F_1 характеризует фокусировку лучей в меридиональной плоскости, F_2 - в сагиттальной, F_3 характеризует меридиональную кому, F_4 - сагиттальную, F_5 , F_6 , F_7 характеризуют абберации 3-го порядка. Равенство

$$F_i = 0 \quad (2)$$

является условием коррекции абберации, характеризуемой этим коэффициентом.

Условие $F_0 = 0$ дает основное уравнение отражательной дифракционной решетки:

$$\sin \varphi + \sin \varphi' = k\lambda N. \quad (3)$$

Частота штрихов решетки N задается, исходя из требований к дисперсии прибора, и связана с углами голографирования i_1 и i_2 соотношением:

$$\frac{1}{N} = \frac{\lambda_0}{\sin i_1 - \sin i_2} . \quad (4)$$

Поэтому при записи дифракционной решетки точечными источниками можно исправить только 3 коэффициента абберационной функции: F_1, F_2, F_3 .

Налагая определенные условия на коэффициенты абберационной функции, можно исправлять абберации решетки в определенных схемах. Для расчета спектрографа с плоским полем необходимо выполнение условий минимизации дефокусировки на плоскости:

$$\frac{\partial I_1}{\partial d'_{cp}} = 0, \quad \frac{\partial I_1}{\partial H_1} = 0, \quad (5)$$

где
$$I_1 = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} F_1^2 d\varphi'.$$

Плоскость фокусировки перпендикулярна лучу средней длины волны спектрального диапазона, дифрагированному в вершине решетки. Из соотношений (5) для каждого значения расстояния от входной щели до вершины решетки d находятся значения расстояния от вершины решетки до поверхности регистрации d'_{cp} и коэффициента H_1 , при которых обеспечивается минимизация дефокусировки на плоскости. Из условий $F_2 = 0$ и $F_3 = 0$ для средней длины волны находим коэффициенты H_2, H_3 . Из системы уравнений (6) находим параметры записи d_1, d_2, i_1, i_2 :

$$\begin{cases} H_1 = \cos i_1 (\cos i_1 r/d_1 - 1) - \cos i_2 (\cos i_2 r/d_2 - 1), \\ H_2 = r/d_1 - r/d_2 - \cos i_1 + \cos i_2, \\ H_3 = \sin i_1 \cos i_1 r/d_1 (1 - \cos i_1 r/d_1) - \sin i_2 \cos i_2 r/d_2 (1 - \cos i_2 r/d_2), \\ \frac{1}{N} = \frac{\lambda_0}{\sin i_1 - \sin i_2}, \end{cases} \quad (6)$$

В соответствии с требованиями, сформулированными в разделе 1, для разрабатываемого спектрографа выбраны следующие начальные данные: рабочий спектральный диапазон 250-900 нм, радиус кривизны (r) ВГДР 100 мм, длина спектра $l = 28$ мм. Исследовались оптические схемы с углами падения лучей на дифракционную решетку 20° и -2° , которые обеспечивают углы между направлениями падающего и дифрагированного лучей, позволяющие расположить диодную линейку и щель без введения дополнительных элементов. Расчет аббераций и аппаратных функций показал, что схема с углом падения 20° при относительном отверстии 1:4 (отношение светового диаметра дифракционной решетки к расстоянию от входной щели до вершины решетки) имеет предел разрешения 0,1 мм, спектральное разрешение ($\delta \times d\lambda/dl$) равно 2,3 нм, максимальное значение астигматического удлинения входной щели 1,366 мм. Достигнутое разрешение достаточно для проведения спектрофлуоресцентного анализа, однако функциональные возможности прибора значительно увеличатся при повышении разрешения, т.к. появится возможность исследовать спектры комбинационного рассеяния.

Основной абберацией, ухудшающей разрешение, является дефокусировка. Остаточная дефокусировка может быть устранена при установке вблизи поверхности регистрации вогнуто-плоской линзы, либо при регистрации спектра на цилиндрической поверхности. Последний вариант весьма актуален, т.к. последние годы активно ведутся работы по разработке новых типов многоканальных приемников излучения, имеющих вогнутые поверхности регистрации. Для схемы с цилиндрической поверхностью регистрации спектра ($R=50$ мм) определена поверхность наилучшей установки. Учитывая,

что приборы для исследования флуоресценции и комбинационного рассеяния должны иметь большое относительное отверстие, дальнейшие расчеты проведены для относительного отверстия 1:3. Для центра поля достигается высокое качество изображения, но на краях диапазона аберрации в меридиональной плоскости составляют 0,09 мм и 0,059 мм. Это ухудшение качества на краях спектра обусловлено меридиональной комой. В связи с этим проведено исследование возможности исправления в требуемом спектральном диапазоне меридиональной комы и астигматизма, которое показало, что коррекция астигматизма невозможна, а меридиональная кома может быть исправлена при определенном значении d .

Методика расчета спектрографа, обеспечивающая коррекцию меридиональной комы в двух точках спектрограммы, что гарантирует малые значения этой аберрации во всем рабочем спектральном диапазоне, может быть представлена следующим алгоритмом:

1. Из условия минимизации дефокусировки определяем d'_{cp} и H_1 для средней длины λ_{cp} .
2. Для длин волн $\lambda_{cp} \pm (\lambda_1 - \lambda_2)/4$ находим ряд значений d' и H_1 при различных d .
3. Определяем значения H_3 для длин волн $\lambda_{cp} \pm (\lambda_1 - \lambda_2)/4$, находим их разность и определяем d , при котором эта разность минимальна.

Аберрации, рассчитанные по вышеизложенному алгоритму схемы, в меридиональной плоскости не превышают $\delta u' = 0,018$ мм, однако в сагиттальном сечении для длины волны 250 нм $\delta u' = 0,075$ мм из-за большой сагиттальной комы.

Для схемы нормального падения (-2°) были рассчитаны два варианта: с одинаковыми расстояниями от вершины дифракционной решетки до входной щели и до поверхности фокусировки ($d=d'$) и с коррекцией меридиональной комы в двух точках спектрограммы. Расчет аберраций показал, что в схемах нормального падения аберрации в сагиттальной плоскости значительно меньше, чем в схемах с углом падения 20° .

Для первого варианта получены следующие значения спектрального разрешения: с плоской поверхностью регистрации - для центра поля 3,2 нм, для краев 6,8 и 6,3 нм, для 412,5 и 737,5 нм - 2,3 нм; на плоской поверхности регистрации с корректирующей линзой - 0,35 нм по всему спектральному диапазону; с цилиндрической поверхностью регистрации спектральное разрешение для центра поля 0,23 нм, для краев 0,23 и 0,8 нм, для 412,5 и 737,5 нм - 0,23 и 0,46 нм.

Для второго варианта: с плоской поверхностью регистрации - для центра поля и точек коррекции меридиональной комы спектральное разрешение 2,3 нм, для краев 6,4 нм; на плоской поверхности регистрации с корректирующей линзой - для центра поля и для длины волны 412,5 нм 0,35 нм, во всем диапазоне не хуже 0,42 нм; с цилиндрической поверхностью регистрации спектральное разрешение по всему полю 0,23 нм. Разработанная схема имеет настолько малые аберрации, что может работать и при более высокой апертуре. С высокой апертурой (1:2) для варианта 2 на цилиндрической поверхности спектральное разрешение составляет 0,58 нм по всему спектру.

Сравнение полученных результатов с данными приборов ГТС и госреестра позволяет сделать вывод, что разработанные оптические схемы позволяют получить значительно лучшее спектральное разрешение.

3. Оптическая схема спектрофотометра

Представлены результаты исследования S-образной оптической схемы, содержащей вогнутую голограммную дифракционную решетку и проекционное зеркало.

На основе спектрографа с плоским полем, как показано во 2-м разделе, нельзя создать прибор, размеры которого меньше 100 мм, с сохранением высокого качества изображения. Одним из путей расширения коррекционных возможностей оптических схем спектрографов является введение дополнительных оптических компонентов [16]. За счет использования двух отражений и большего числа свободных коррекционных параметров в

подобной схеме удастся достичь высокой светосилы и относительно высокого качества изображения при минимальных габаритах. За прототип нами взят спектрометр Carl Zeiss CGS UV-NIR, отличающийся самыми малыми габаритами, среди представителей своего класса. Поскольку при наличии двух отражательных элементов рабочие пучки лучей дважды меняют направление распространения, будем называть такую конфигурацию S-образной (рис.2).

Очевидно, что число конструктивных параметров, которые можно использовать для коррекции aberrаций, в такой схеме больше, чем в схеме с одиночной решеткой. Однако, вследствие увеличения их количества, решить задачу аналитическими методами невозможно.

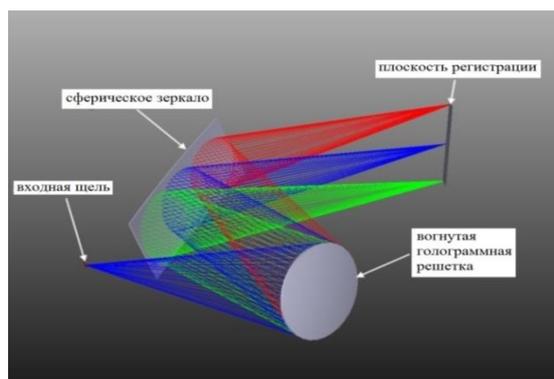


Рис. 2. Ход лучей в S-образной оптической схеме

Поэтому для расчета оптической схемы была использована стандартная процедура автоматизированной оптимизации оптических систем, реализованная в ППП Zemax. В качестве стартовой точки оптимизационного процесса использовалась схема спектрографа с плоским полем с голограммной дифракционной решеткой, aberrации которой минимизированы по методике, изложенной в разделе 2, и вогнутым сферическим зеркалом, работающим с увеличением, близким к 1. Полагалось, что голограммная решетка записана с помощью двух точечных источников на длине волны 488 нм (аргоновый лазер). Угол разворота зеркала выбран исходя из конструктивных соображений. Исходные данные для расчета схемы были выбраны на основе анализа характеристик существующих малогабаритных приборов в разделе 1: рабочий спектральный диапазон 200-1000 нм; длина схемы – не более 60 мм; эквивалентное относительное отверстие – не менее 1:2,4; длина изображения спектра – не менее 25 мм. Далее проводилась численная оптимизация системы в следующем режиме. В качестве свободных варьируемых параметров использовались радиусы кривизны дифракционной решетки и зеркала, углы наклона всех компонентов схемы и расстояния между ними, а также параметры записи голограммной решетки.

Оценочная функция содержала взвешенную сумму среднеквадратических значений поперечных aberrаций лучей на средней и крайних длинах волн рабочего диапазона. Также в оценочную функцию были включены слагаемые, определяющие граничные условия. В качестве последних использовались геометрические условия свободного прохождения рабочих пучков в системе, постоянство линейной дисперсии в схеме, предельные значения габаритов и угловых величин. Отметим, что весовые коэффициенты для aberrаций лучей в сагиттальной плоскости были в 5 раз меньше, чем для aberrаций в меридиональной плоскости. В результате оптимизации получена оптическая схема, имеющая следующие параметры: рабочий спектральный диапазон 200-1000 нм; разрешение 1,8 нм; дифракционная решетка с радиусом кривизны 83,93 мм; частота штрихов в вершине 397,2 штр/мм; параметры записи (112,273 мм, 24°19'45") и (112,273 мм, 12°35'57"); радиус кривизны вогнутого зеркала равен 210,96 мм; обратная линейная дисперсия в схеме равна 31 нм/мм; угол падения излучения на решетку – 4°; угол падения на зеркало – 20°54';

расстояние от входной щели до решетки составляет 58 мм; расстояние от решетки до зеркала – 57,74 мм; расстояние от зеркала до плоскости регистрации спектра – 44,74 мм.

Распространенным требованием к современным спектральным приборам является высокое пространственное разрешение (разрешение в плоскости, содержащей входную щель спектрографа). Разработана S-образная оптическая схема с повышенным пространственным разрешением с асферической дифракционной решеткой и тороидальным проекционным зеркалом: спектральное разрешение по рабочему диапазону спектра 1,74-1,79 нм; пространственное разрешение, определяемое по уровню 0,5 ФПМ, составляет 9,2, 10,2 и 12,0 лин/мм для средней и крайних длин волн рабочего диапазона. Для данного варианта S-образной оптической схемы получен патент на полезную модель [17].

4. Экспериментальное исследование

Для проведения экспериментального исследования в виде макетных образцов (рис.3, 4) реализованы спектрофлуориметр на основе спектрографа с плоским полем, имеющий спектральный диапазон 250-900 нм ($\varphi=20^\circ$) и спектрофотометр на основе S-образного спектрографа со спектральным диапазоном 200-1000 нм. В качестве приемно-регистрирующей системы использован многоканальный регистратор спектра МИРС [18]. Проверка оптических характеристик проводилась по спектру ртутно-гелиевой лампы.

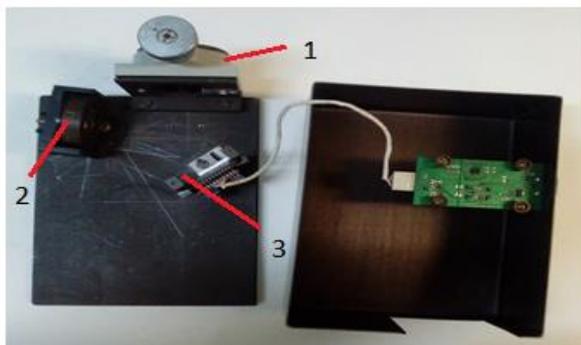


Рис. 3. Общий вид макета спектрофлуориметра: 1 – узел входной щели, 2 – вогнутая голограммная дифракционная решетка в оправе, 3 – многоканальный регистратор спектра МИРС

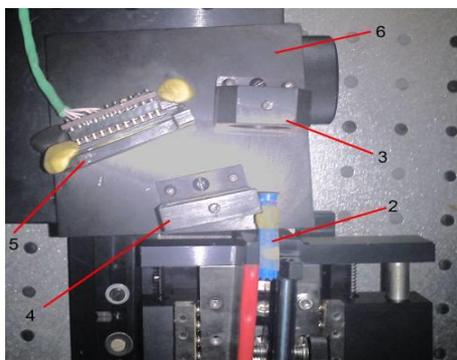


Рис. 4. Общий вид макета спектрофотометра: 1 – источник излучения, 2 – узел входной щели, 3 – ВГДР в оправе, 4 – проекционное зеркало в оправе, 5 – фотоприемник в оправе, 6 – основание оптического блока

На рис. 5 представлен спектр ртутно-гелиевой лампы, полученный на спектрофлуориметре.

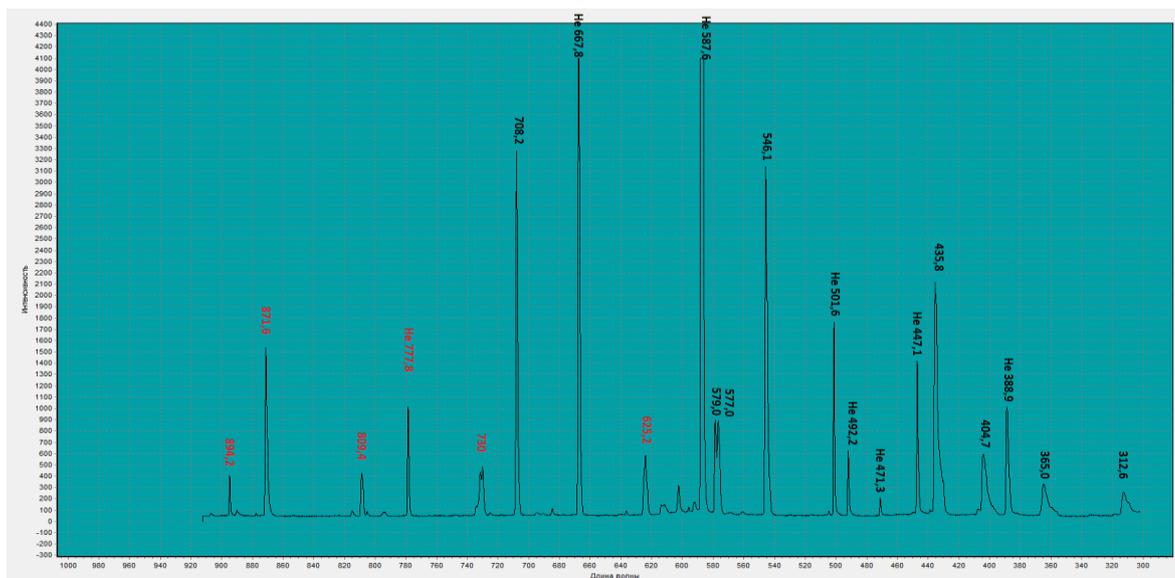


Рис. 5. Спектр ртутно-гелиевой лампы в длинах волн

Как видно из рисунка 5 прибор обеспечивает требуемый спектральный диапазон 250-900 нм. Длина чувствительной площадки диодной линейки МИРСа равна 28 мм, следовательно, на макете получена обратная линейная дисперсия 23,2 нм/мм, что близко к расчетному значению.

Спектральное разрешение для линии He 492,2 нм при работе с широкой щелью равно 1,5 нм, при работе с более узкой щелью - 0,63 нм. Для ртутной линии 541 нм, находящейся в центре спектрограммы спектральное разрешение до 2,3 нм, что не превышает расчетных значений.

Для подтверждения возможности получения спектров флуоресценции на спектрофлуориметре была собрана установка, принципиальная схема которой приведена на рис. 6, и получен спектр флуоресценции синтетического масла при длине волны возбуждения спектра флуоресценции 407 нм (рис.7).

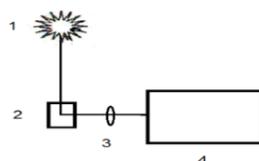


Рис. 6. Принципиальная схема установки для исследования спектров флуоресценции:

1– диодный лазер, 2 – кварцевая кювета с исследуемым веществом, 3– конденсор, 4 – макет спектрографа. Излучение диодного лазера $\lambda=407$ нм (1) проходит под углом 90° через кварцевую кювету с растворенным в воде синтетическим маслом (2) через конденсор (3) попадает на входную щель макета спектрофлуориметра (4)

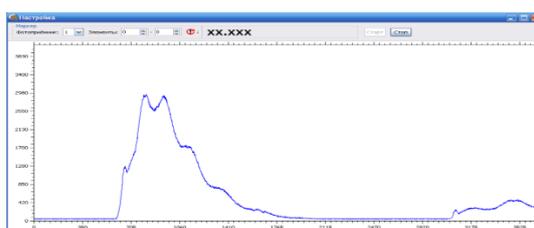


Рис. 7. Спектр синтетического масла при длине волны возбуждения флуоресценции 407 нм

На спектрофотометре был записан спектр ртутной лампы. Для каждой линии в спектре фиксировалось положение максимума и ширина по уровню 0,5. Далее полученные результаты сравнивались с расчетными значениями. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты измерений спектрального разрешения

Длина волны λ , нм	Измеренная ширина линии $\Delta y'$, мкм	Измеренное спектральное разрешение $\Delta \lambda$, нм	Расчетная ширина линии $\Delta y'$, мкм	Расчетное спектральное разрешение $\Delta \lambda$, нм
365,0	104	5,04	100,0	4,9
404,6	100	4,85	100,0	4,9
435,8	100	4,85	105,8	5,2
546,1	128	6,21	114,7	6,28
579,1	144	6,98	117,6	6,44

Как видно из таблицы, результаты измерений достаточно хорошо согласуются с расчетными значениями. Для оценки астигматического удлинения изображения входной щели был использован цифровой микроскоп «Эксперт». Полученное изображение качественно согласуется с результатами расчета.

Таким образом, в ходе проведения экспериментов подтверждены основные оптические характеристики S-образного спектрофотометра с ВГДР и проекционным зеркалом.

Для подтверждения возможности исследования спектров пропускания и поглощения на спектрофотометре была собрана установка, принципиальная схема которой приведена на рис. 8, и получены спектры водных растворов различных веществ (рис. 9).

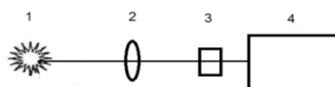


Рис. 8. Принципиальная схема установки спектрофотометра: 1 – излучение галогенной лампы, 2 – конденсор, 3 – кварцевая кювета с исследуемым веществом, 4 – макет спектрографа. Излучение галогенной лампы (1) проходит через конденсор (2) кварцевую кювету с исследуемым веществом (3) попадает на входную щель макета спектрофотометра (4)

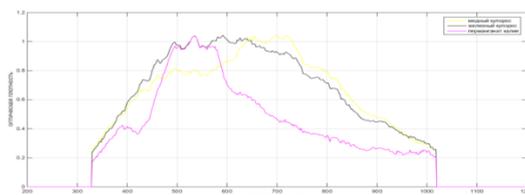


Рис. 9. Спектры галогенной лампы, медного купороса, железного купороса, перманганата калия

Достоверность полученных результатов подтверждают данные других авторов [19, 20].

Таким образом, результаты исследования макетных образцов подтвердили расчетные характеристики. Полученные результаты позволяют утверждать, что разработанные ранее в рамках данного исследования методики расчета адекватны и могут быть в дальнейшем

использованы при проектировании и изготовлении спектральных приборов. Показана возможность проведения на макетах исследования спектров флуоресценции и пропускания водных растворов.

Источники финансирования, благодарности

Научные исследования проведены в рамках выполнения НИР и НИОКР по программе «УМНИК», а также при поддержке ГАУЗ «МКДЦ» и МЧС по РТ.

Выражаем благодарность за помощь в проведении исследований сотруднику каф.ОЭС КНИТУ-КАИ Муслимову Эдуарду Ринатовичу.

Заключение

1. Проведен анализ технических характеристик существующих малогабаритных спектрофлуориметров и спектрофотометров, на основе которого сформулированы требования к техническим характеристикам малогабаритных спектроанализаторов для экспресс-мониторинга содержимого ГТС.

2. Предложена методика расчета оптической схемы малогабаритного спектрографа с вогнутой голограммной дифракционной решеткой, которая обеспечивает коррекцию меридиональной комы в двух точках спектрограммы.

3. Разработаны оптические схемы малогабаритного спектрофлуориметра для мониторинга содержимого ГТС на основе спектрографа с коррекцией меридиональной комы в спектральном диапазоне 250-900 нм:

- оптическая схема спектрофлуориметра с плоским полем, обеспечивающая при малых габаритах прибора и относительном отверстии 1:3 спектральное разрешение 0,42 нм во всем спектральном диапазоне;

- оптическая схема спектрофлуориметра с изогнутым многоканальным приемником излучения, обеспечивающая при малых габаритах прибора и относительном отверстии 1:3 спектральное разрешение 0,23 нм во всем спектральном диапазоне.

Преимуществами предложенных схем спектрофлуориметра являются: отсутствие сменных элементов и движущихся частей, что обеспечивает надежную работу; минимум оптических компонентов, что обеспечивает низкий уровень рассеянного света; высокое относительное отверстие; достаточно высокое спектральное разрешение; максимальная компактность.

4. Предложена методика расчета S-образной оптической схемы спектрографа на основе вогнутой голограммной решетки и проекционного зеркала.

5. Разработаны S-образные оптические схемы спектрофотометра для мониторинга гидротехнических сооружений:

- оптическая схема, обеспечивающая при малых габаритах прибора и относительном отверстии 1:2,4 для диапазона 200-1000 нм спектральное разрешение 1,8 нм;

- оптическая схема с повышенным пространственным разрешением, обеспечивающая при малых габаритах прибора и относительном отверстии 1:2,4 для диапазона 200-1000 нм спектральное разрешение 1,74-1,79 нм и пространственное разрешение $9,2-12 \text{ мм}^{-1}$, благодаря использованию асферической дифракционной решетки и тороидального проекционного зеркала.

Предложенные схемы спектрофотометра отличаются высоким качеством изображения при большой апертуре и минимальных габаритах. Введение дополнительного оптического элемента позволяет повысить спектральное и пространственное разрешение, увеличить эквивалентное относительное отверстие схемы и сократить ее размеры. При этом сохраняются такие преимущества спектрографов с вогнутыми голограммными решетками, как конструктивная простота, надежность функционирования и технологичность в изготовлении.

6. Разработан спектрофлуориметр на основе спектрографа с плоским полем для диапазона 250-900 нм со спектральным разрешением до 2,3 нм, результаты исследования которого подтвердили расчетные характеристики. Показана возможность проведения на спектрофлуориметре исследования флуоресценции в водных растворах.

7. Разработан спектрофотометр на основе S-образного спектрографа для диапазона 200-1000 нм со спектральным разрешением 1,8 нм, результаты исследования которого подтвердили расчетные характеристики. Показана возможность проведения на спектрофотометре исследования спектров пропускания водных растворов.

Таким образом, разработанные оптические схемы могут быть использованы при создании новых спектральных приборов с улучшенными характеристиками, которые, как правило, встроены в единый автоматизированный комплекс и работают под единым программным обеспечением (как вариант, с возможностью подключения к смартфону) для оперативного мониторинга качества и количества содержимого ГТС.

Список литературы

1. Сибгатулина Д.Ш. Снижение экологических рисков при эксплуатации гидротехнических сооружений - накопителей промышленных отходов/ Д.Ш. Сибгатулина, А.А. Чабанова // Вестник НЦБЖД. - 2015. - №4(26). - С.131-137.
2. Якунина И.В. Методы и приборы контроля окружающей среды. Экологический мониторинг: учебное пособие / И.В. Якунина, Н.С. Попов. - Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. - 188 с.
3. Орлов Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: Учеб. пособие для хим., хим.- технол. и биол. спец. Вузов / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, И.Н. Лозановская.- М.: Высш. шк., - 2002. - 334 с.
4. Левшин Л.В. Методы спектрального анализа/ Л.В. Левшин -М.: Изд-во МГУ, 1962.- 508с.
5. Ухов А.А. Оптические спектрометры с многоэлементными фотоприемниками/ Диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук/ А.А. Ухов - СПб,2015.
6. Варганов А.З. Методы и приборы контроля окружающей среды и экологический мониторинг/ А.З. Варганов, А.Д. Рубан, В.Л. Шкуратник; под. ред. А.Д. Рубана: Учебник для вузов. - М.: Изд-во «Горная книга», изд-во Московского государственного горного университета, 2009. - 640 с.
7. Бёккер Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер; перевод с немецкого Л.Н. Казанцевой, под редакцией А.А. Пупышева, М.В. Поляковой. - Москва: Техносфера, 2009. - 528с.
8. Вершинин, В.И. Аналитическая химия [Электронный ресурс]: учеб. / В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова. - Электрон. дан. - Санкт-Петербург: Лань, 2017. - 428 с.
9. Кириллова Е.А. Методы спектрального анализа: учебное пособие / Е.А. Кириллова, В.С. Маряхина; Оренбургский гос. ун-т. - Оренбург: ОГУ, 2013. - 105с.
10. Игорь Конюшенко Мини-спектрометры серии MS фирмы Hamamatsu/ КОМПОНЕНТЫ И ТЕХНОЛОГИИ. - 2012. - № 2.
11. Тарасов К. И. Спектральные приборы/ К.И. Тарасов - Л.: Машиностроение, 1968. - 388 с.
12. Pavlycheva N.K. Information and telecommunication system for monitoring of hydraulic engineering structures / N.K. Pavlycheva, R.R. Akhmetgaleeva, E.R. Muslimov, E. V. Murav'eva, A.A. Pevlov, D.Sh. Sibgatulina // Optical Technologies for Telecommunications 2015, Proceedings of the SPIE, March 2016. - Volume 9807, id. 980702 12 pp.; doi:10.1117/12.2229399.
13. РОССТАНДАРТ. Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. – Режим доступа: [URL:http://www.fundmetrology.ru/default.aspx](http://www.fundmetrology.ru/default.aspx)

14. Демин А. П. Малогабаритный спектрометр широкого применения / А.П. Демин, Н.К. Павлычева, А.А. Пеплов // Оптический журнал, 2007, №3. - С.29-32.
15. Павлычева Н.К. Спектральные приборы с неклассическими дифракционными решетками / Н.К. Павлычева - Казань: Изд-во Казан. гос. техн. ун-та, 2003. - 198 с.
16. Ахметгалеева Р.Р. Расчёт компактных S-образных оптических схем спектрографов/ Р.Р. Ахметгалеева, Э.Р. Муслимов, Н.К. Павлычева // Оптический журнал. - 2016. - том 83.- №8. - С.32-40.
17. Пат.158242 Российская Федерация МПК⁵ G01J 3/18 G01J 3/24. Спектрограф / Ахметгалеева Р.Р., Муслимов Э.Р., Павлычева Н.К.; заявитель и патентообладатель КНИТУ-КАИ. - №2015127376/28; заявл. 07.07.2015, опубл. 27.12.2015, Бюл. №36.
18. Демин А.П. Многоканальный измерительный регистратор спектров – МИРС / А.П. Демин, В.Л. Филиппов, В.А. Балоев, А.А. Пеплов // Сборник материалов XVII Уральской конференции по спектроскопии, Тезисы докладов, г. Екатеринбург, 2005. - С.177.
19. Козлов В.К. Методы оптической спектроскопии в диагностике состояния изоляции маслонаполненного электрооборудования / В.К. Козлов, М.Ш. Гарифуллин. - Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2013. - 192 с.
20. Справочник химика: Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника; 2 издание переработанное и дополненное. - М.: Государственное научно-техническое изд-во химической литературы, 1963 - Т.1 - 1063с.

COMPACT SPECTRAL DEVICES

R.R. Akhmetgaleeva, N.K. Pavlycheva

Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev-KAI
10, K. Marx st., Kazan, 420111, Russian Federation

Abstract. A complex of small-sized devices consisting of a spectrofluorimeter and a spectrophotometer are presented. Optimal technical characteristics are determined. The optical schemes of the devices (a flat-field spectrograph and an S-shaped spectrograph) are based on hologram diffraction gratings with correction of aberration and they are characterized by sufficiently high spectral and spatial resolution, minimal dimensions, large relative aperture, structural simplicity, and reliability of operation. The results of computer simulation and experimental data obtained on prototype models of devices are presented.

Keywords: spectrograph, spectrum analyzer, spectrofluorometer, spectrophotometer, concave hologram diffraction grating, aberration function, aberration correction.

Дата отправки статьи в редакцию: 26 декабря 2022г.