

УДК 543.42.062+535.243.25

© Я. А. Азовцева, Л. Н. Галль, С. И. Максимов

О НЕОБХОДИМОСТИ СОЗДАНИЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫХ СПЕКТРОФОТОМЕТРОВ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В статье обосновывается необходимость создания недорогих и простых в обращении спектрофотометров в УФ- и ИК-областях спектра с единой базовой моделью. Спектрофотометры предназначены для проведения рутинных анализов в заводских лабораториях, медицинских учреждениях, учреждениях экологического надзора и др. Сформулированы технические требования к спектрофотометрам, приведены их принципиальные схемы.

1. О МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДИК В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Из всего набора физических методов, используемых в аналитической химии для определения концентраций и микроконцентраций примесных компонентов, спектрофотометрические методы занимают особое место по таким метрологическим параметрам, как избирательность и чувствительность, не уступающие химическим методам титрования, экспрессность и экологическая чистота. Следует упомянуть области применения спектрофотометрических методик: медико-биологические анализы, производственный аналитический контроль продуктов и полупродуктов технологических процессов на нефтехимических предприятиях, экологический контроль сточных вод и другие. Для рутинных анализов, особенно производственных технологических проб, рационально использовать метод двухволнового спектрофотометрирования. При данном методе спектрофотометрирования исключается влияние фонового поглощения основы ("матрицы") пробы, что особенно важно при анализах технологических проб промышленных предприятий, которые практически всегда содержат контролируемые технологические примеси.

2. О СУТИ МЕТОДА ДВУХВОЛНОВОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРИРОВАНИЯ В ПРИМЕНЕНИИ ЕГО В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Метод двухволнового спектрофотометрирования практически всегда применяется в эмиссион-

ной спектроскопии, это так называемый "метод внутреннего стандарта (эталона)". Значительно реже он используется в абсорбционной спектроскопии — при анализах загрязненных проб технологическими примесями, когда очистка проб затруднена, или при относительно высоком фоновом поглощении основного продукта пробы и малых концентрациях определяемого компонента.

Сущность двухволнового спектрофотометрирования заключается в измерении относительного поглощения анализируемого продукта, т.е. измерении поглощений $A_{\text{ср}}$ и $A_{\text{ан}}$ (оптических плотностей) одной и той же кюветы с пробой на двух длинах волн: на длине волны сравнения $\lambda_{\text{ср}}$ и на аналитической длине волны $\lambda_{\text{ан}}$. Содержание анализируемого компонента $C_{\%}$ определяется по разности поглощений ($A_{\text{ан}} - A_{\text{ср}}$) и градуировочному графику (или градуировочной таблице) или вычисляется по формуле:

$$C_{\%} = F(A_{\text{ан}} - A_{\text{ср}})100\%, \quad (1)$$

где $F = \frac{1}{\rho \cdot K_{\lambda} \cdot l \cdot \lg e}$ в соответствии с формулой

Ламберта—Бугера—Бера; $C_{\%}$ — содержание анализируемого компонента (% по массе); $A_{\text{ан}}$ и $A_{\text{ср}}$ — поглощения (или оптические плотности), измеренные на длине волны сравнения $\lambda_{\text{ср}}$ и аналитической $\lambda_{\text{ан}}$, соответственно; K_{λ} — коэффициент поглощения анализируемого компонента, размерностью $\frac{\text{дм}^3}{\text{г} \cdot \text{см}}$; l — длина оптического пути в пробе, см; $\lg e = 0.43$; ρ — плотность пробы, $\frac{\text{г}}{\text{дм}^3}$.

Выбор аналитической длины волны $\lambda_{ан}$ определяется по максимальному коэффициенту поглощения анализируемого компонента в спектральном диапазоне, а выбор длины волны сравнения $\lambda_{ср}$ — условием ее близости к $\lambda_{ан}$ по спектру и приближенным равенством коэффициентов поглощения определяемого компонента и самого продукта на этой длине волны сравнения.

3. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ СУЩЕСТВУЮЩИХ ДВУХВОЛНОВЫХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

В настоящее время существуют российские и зарубежные разработки двухволновых спектрофотометрических приборов узкоцелевого назначения. Например, для задач медицинской диагностики выпускаются спектрофотометрические пульсоксиметры и капнографы [1, 2, 3, 4], в которых используются полупроводниковые оптопары типа: два излучателя и один фотоприемник. Эти приборы имеют узкую специализацию и работают на жестко фиксированных длинах волн от полупроводниковых лазерных излучателей [5, 6] в спектральных диапазонах от 600 нм до 1000 нм и от 1400 нм до 4500 нм.

Существуют подобные специализированные разработки целевого назначения для применения в нефтехимической промышленности, например анализатор влажности сжиженных газов [7], анализа дымовых газов на содержание CO, CO₂, NO₂ [5].

Вместе с тем ощущается потребность в лабораторных двухволновых спектрофотометрах с расширенными возможностями как для медицинской диагностики в спектральном диапазоне 3500–10 000 нм, так и для рутинного лабораторного аналитического контроля на промышленных предприятиях нефтехимии в спектральных диапазонах 200–1000 нм, 1500–2500 нм, 2500–5000 нм и 5000–10 000 нм.

При этом имеются в виду недорогие специализированные спектрофотометры. Выпускаемый набор спектрофотометров типа ИКС-40 и другие спектрофотометры отечественного и зарубежного производства предназначены для исследовательских целей. Они очень дороги и малопригодны для проведения рутинных анализов в условиях медицинских и цеховых заводских лабораторий. Для рутинных анализов целесообразно создать и наладить выпуск недорогих специализированных спектрофотометров упрощенной модели с рабочими спектральными диапазонами, указанными выше, и автоматизированной системой управления процессом измерения (АСУПИ) с выводом результата измерения на компьютер.

4. О ТЕХНИЧЕСКИХ ТРЕБОВАНИЯХ К ЛАБОРАТОРНЫМ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫМ СПЕКТРОФОТОМЕТРАМ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На первом месте основных технических требований к специализированному спектрофотометру следует назвать экономический показатель, т.е. спектрофотометры для УФ- и ИК- спектральных диапазонов должны быть недорогими и выполненными на единой базовой модели (отличающейся только типом излучателя, спектральным диапазоном дисперсионного элемента, материалом оптических элементов, типом фотоприемника). Приборы должны быть ремонтоспособными силами сотрудников цеха КИП нефтехимического или другого предприятия и предназначены для выполнения только тех функций, которые необходимы при проведении рутинных анализов в аналитической лаборатории. Во-вторых, эргономический показатель, который заключается в минимальном вмешательстве оператора-лаборанта в процесс спектрофотометрирования, т.е. функции оператора-лаборанта должны быть ограничены действиями:

- подготовкой пробы к спектрофотометрированию (отбором пробы, заполнением пробой оптической кюветы и ее установкой в кюветный отсек);

- установкой аналитической и сравнительной длин волн;

- нажатием клавиши "Измерение".

Все дальнейшие операции должны быть автоматизированы и выполнены по программе "Автоматизированной системы управления процессом измерения" (АСУПИ). После завершения процесса спектрофотометрирования и вычисления концентрации определяемого компонента в пробе в "Измерительно-информационной системе" (ИИС), оператор-лаборант должен получить с выхода лабораторного спектрофотометра распечатку, содержащую информацию:

- Число, месяц и год.

- Время анализа.

- Производственная (технологическая) точка или другая информация о приборе.

- Результат анализа.

- Ф.И.О. оператора-лаборанта.

При такой организации процесса спектрофотометрирования исключаются субъективные погрешности оператора-лаборанта, а процесс анализа длится две–три минуты. Функциональный состав спектрофотометров для УФ- и ИК-областей представлен на рис. 1.

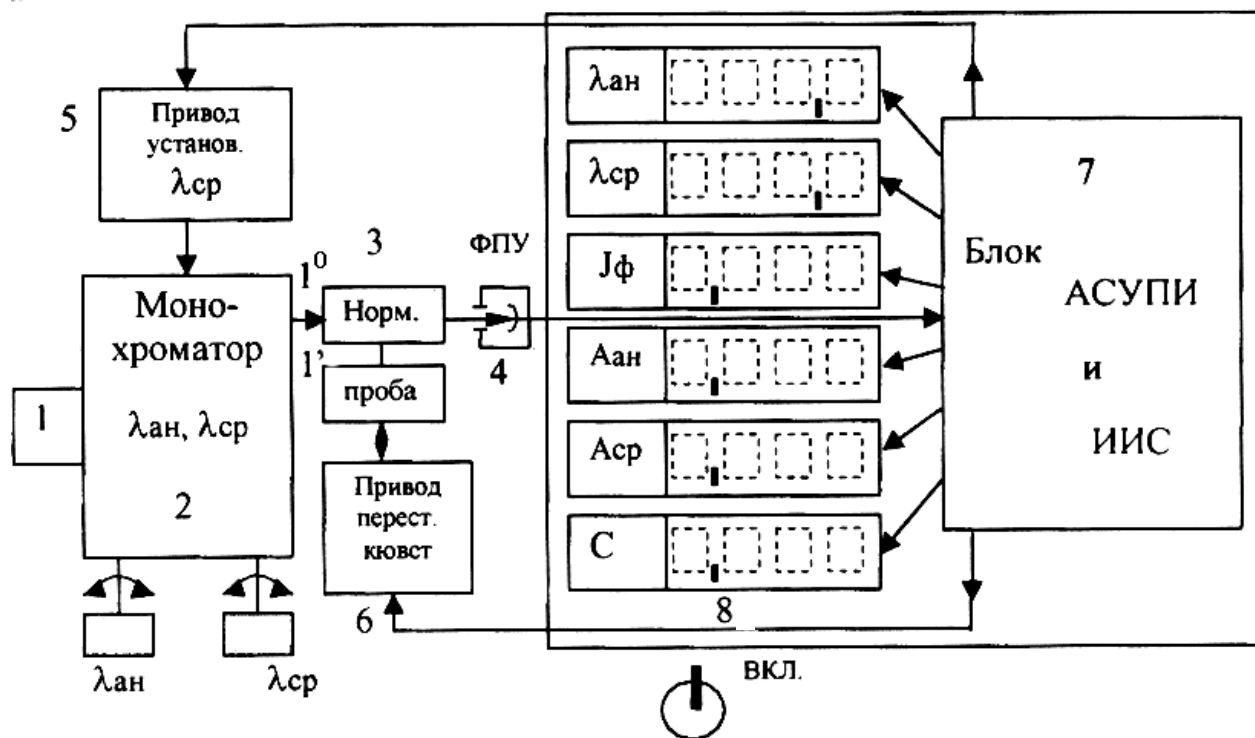


Рис. 1. Функциональный состав лабораторного спектрофотометра:

1 — излучатель; 2 — однолучевой двухволновой монохроматор; 3 — кюветный отсек (кюветы: 1^0 — образец для сравнения-нормировки, $1'$ — проба); 4 — фотоприемное устройство ФПУ; 5 — привод установки на выходную щель монохроматора либо длины волны сравнения λ_{cp} , либо аналитической длины волны $\lambda_{ан}$; 6 — привод перестановки кювет "под луч"; 7 — электронные блоки: автоматизированного управления процессом измерения АСУПИ и измерительно-информационной системы ИИС; 8 — набор цифровых индикаторов выходных параметров: $\lambda_{ан}$ — аналитической длины волны, λ_{cp} — длины волны сравнения, J_{ϕ} — текущего значения фототока после ФПУ, $A_{ан}$ и A_{cp} — поглощений на аналитической длине волны и длине волны сравнения, C — вычисленной концентрации определяемого компонента в пробе

Общие технические требования к спектрофотометрам как лабораторного назначения, так и для использования на технологическом потоке должны состоять в следующем.

4.1. Требования к излучателям

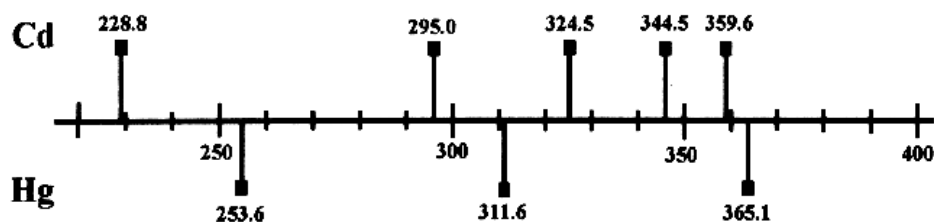
Рабочие спектральные диапазоны: для УФ- и видимой области спектра должен быть от 210 нм до 1000 нм. Рабочий спектральный диапазон для ИК-области спектра должен быть от 1300 до 10 000 нм, с поддиапазонами: 1300–3200 нм, 2500–6000 нм, 5000–10 000 нм.

Для УФ-диапазона целесообразно применить излучатель на безэлектродной лампе с в/ч возбуждением типа ВСБ-1 или Лс-1 с ртутным (Hg), кад-

миевым (Cd) наполнением, или наполнением (Hg+Cd). Светосильность этих ламп в УФ-диапазоне превосходит дейтериевый излучатель. Линейчатый характер спектра этих ламп, представленный на рис. 2, позволяет получить излучение, монохроматичное порядка естественной ширины линии, при большой ширине спектральных линий излучения, что более чем достаточно для аналитического спектрофотометрирования продуктов нефтехимии в УФ- и видимой областях спектра.

Для ИК-спектрального диапазона от 1700 до 2500 нм должны быть применены галогенные лампы накаливания типа КГМ, для ИК-диапазона от 2500 до 10 000 нм в качестве излучателя должен применяться глобар или нихромовая спираль.

Ультрафиолетовая область



Видимая область

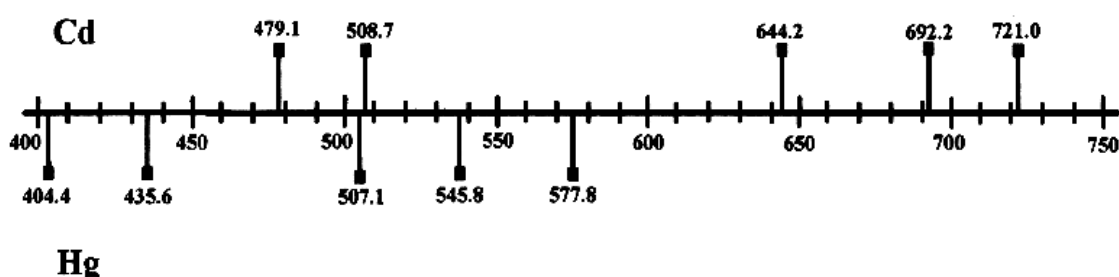


Рис. 2. Спектры излучения безэлектродных ламп с в/ч возбуждением: Cd — кадмиевое наполнение, Hg — ртутное наполнение

4.2. Требования к монохроматору и другим устройствам спектрофотометра

Монохроматор должен обеспечивать установку длин волн сравнения и аналитической на его выходе с погрешностью, не превышающей $\Delta\lambda = \pm 0.5$ нм. Дисперсионным элементом монохроматора может быть дифракционная решетка (или другой тип элемента, обеспечивающий дисперсию).

Лабораторные спектрофотометры могут быть оснащены двумя кюветами-пробоотборниками для спектрофотометрирования сжиженных газов. Кювета должна быть рассчитана на давление не менее чем 20 атм.

Лабораторные спектрофотометры, предназначенные для рутинных лабораторных анализов, могут иметь обычное исполнение (без взрывозащиты). Специализированные спектрофотометры, предназначенные для непрерывного контроля продуктов на нефтехимических предприятиях на "технологической трубе", должны иметь искровзрывозащищенное исполнение в соответствии с существующим стандартом.

На рис. 3 представлено 2 варианта общей принципиальной схемы лабораторных специализированных двухволновых спектрофотометров.

Вариант рис. 3, а является однолучевым двухволновым спектрофотометром. Вариант рис. 3, б — двухлучевым двухволновым спектрофотометром. Общим оптико-механическим узлом в обоих устройствах является модернизированный монохроматор спектрофотометра КФК-3 (блок МХ, рис. 3, в), в который введено задающее "лекало" (5) для поворота фокусирующего зеркала (4), выводящего сфокусированное монохроматическое излучение на выходную щель монохроматора (6). Излучение на длине волны сравнения ($\lambda_{\text{ср}}$) "привязано" к аналитической длине волны $\lambda_{\text{ан}}$ формулой: $\lambda_{\text{ср}} = \lambda_{\text{ан}} \pm \Delta\lambda$, при этом величина $|\Delta\lambda|$ может быть выбрана любой из интервала от 0 до $|\Delta\lambda|_{\text{max}}$. Величина $|\Delta\lambda|_{\text{max}}$ задана конструктором и постоянна для всего спектрального диапазона монохроматора.

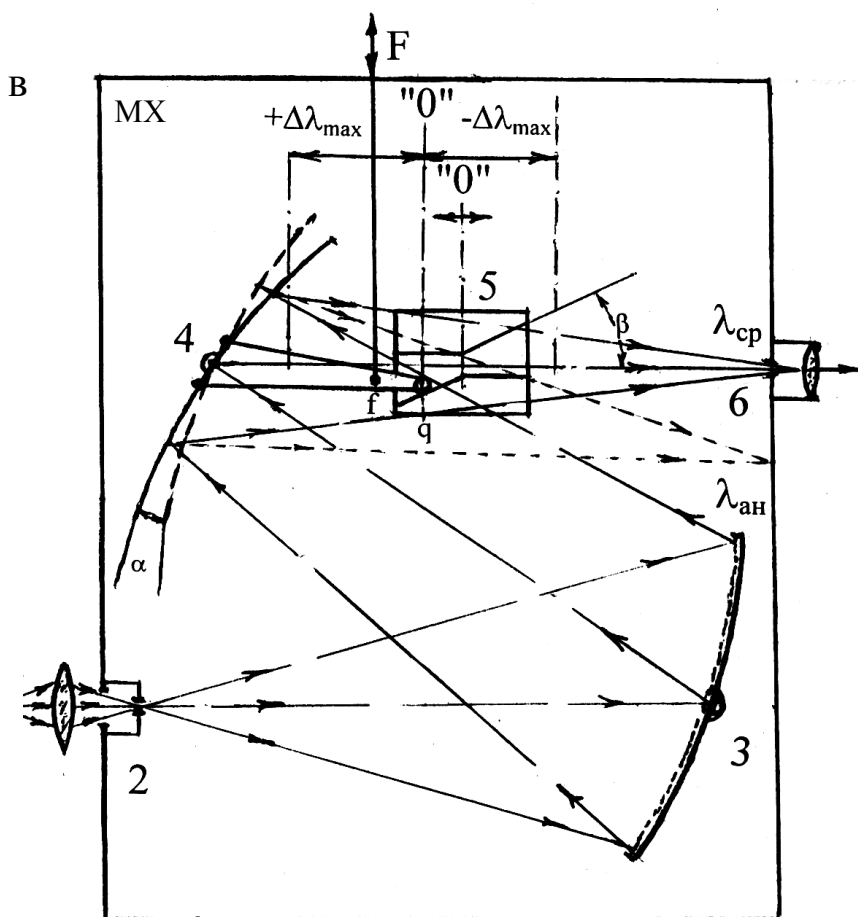
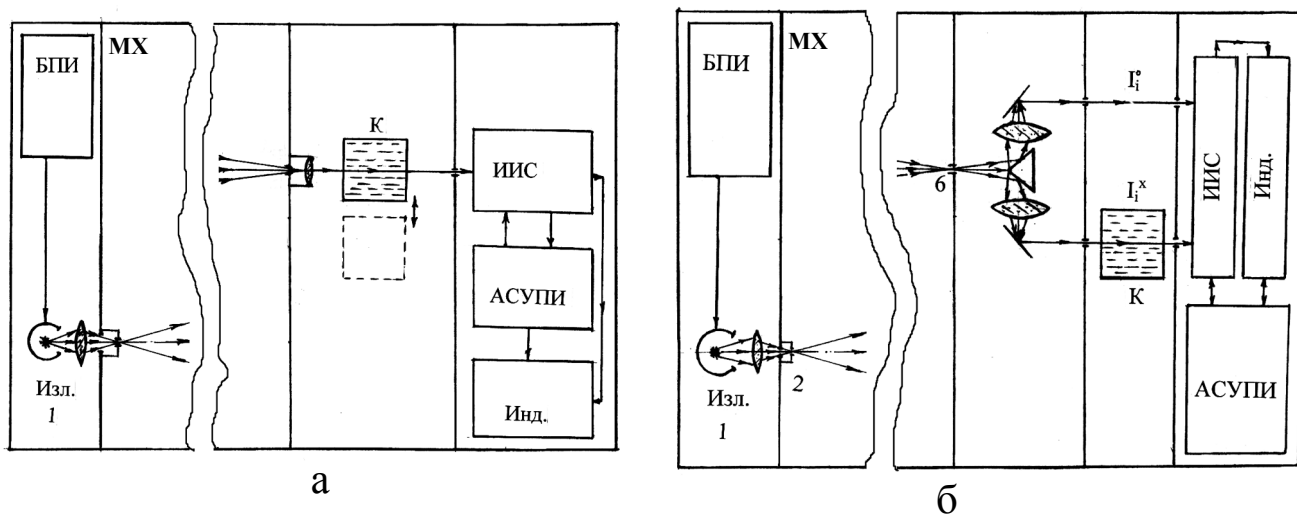


Рис. 3. Два варианта принципиальных оптико-механических схем лабораторных двухволновых спектрофотометров. а — однолучевой двухволновой спектрофотометр; б — двухлучевой двухволновой спектрофотометр; в — общий для обеих схем блок монохроматора (МХ) (вид сверху)

Общая функциональная схема с взаимодействующими элементами состоит в следующем.

Сфокусированное излучение от источника (1) через входную щель (2) попадает на дифракционную решетку (3), затем в виде дисперсионных лучей попадает на фокусирующее зеркало (4). Зеркало (4) установлено на двух конических игольчатых опорах и может поворачиваться вокруг своей вертикальной оси. С зеркалом (4) жестко связан поворотный рычаг (f), который своим концевым кулачком (q) скользит по профилю задающего лекала (5).

Лекало (5) оператором-лаборантом может быть установлено в любом положении вдоль горизонтальной оси от $-\Delta\lambda_{\max}$ до $+\Delta\lambda_{\max}$ (на рис. 3, в показано двумя стрелками). Механизм установки задающего "лекала" продольно-винтового типа является конструкторским элементом и на рисунке не показан. В нейтральном положении задающего "лекала" (5) — "0" — $\Delta\lambda = 0$, в этом случае $\lambda_{\text{cp}} = \lambda_{\text{ан}}$. Поворот зеркала на задаваемое значение $|\Delta\lambda|$ и обратно в процессе измерения осуществляется по команде от блока АСУПИ. Устройство привода поворота фокусирующего зеркала также является конструкторским элементом и на рис. 3 не показано.

Концевой кулачок (q) поворотного рычага (f) всегда прижат к поверхности "лекала" (5). При отсутствии сигнала от блока АСУПИ его положение соответствует установке излучения аналитической длины волны $\lambda_{\text{ан}}$ на выходной щели монохроматора (6), т. е. концевой кулачок (q) прижат к одной из стенок "лекала" (5), параллельной осевой линии его перемещения.

Весь процесс измерения, после установки кюветы К с пробой в измерительный отсек спектрофотометра и нажатия клавиши "измерение" проходит под контролем блока АСУПИ по заданной программе.

Для однолучевой схемы:

1. Измеряется поглощение $A_{\text{ан}}$ на аналитической длине волны $\lambda_{\text{ан}}$

$$A_{\text{ан}} = \lg \frac{I_0^{\text{ан}}}{I_x^{\text{ан}}},$$

где $I_0^{\text{ан}}$ и $I_x^{\text{ан}}$ — величина "холостого" фототока и величина фототока от излучения, прошедшего через пробу, соответственно. При этом кювета с пробой должна быть либо поставлена под излучение, либо выведена.

2. По сигналу от АСУПИ происходит поворот фокусирующего зеркала (5) установки излучения на выходную щель длины волны сравнения и измеряется поглощение A_{cp} на длине волны сравнения λ_{cp}

$$A_{\text{cp}} = \lg \frac{I_0^{\text{cp}}}{I_x^{\text{cp}}},$$

где I_0^{cp} и I_x^{cp} — фототоки, соответствующие "холостому" излучению и излучению, прошедшему через кювету с пробой.

Концентрация определяемого компонента $C\%$ вычисляется в блоке ИИС по формуле

$$C\% = F \left(\lg \frac{I_0^{\text{ан}} \cdot I_x^{\text{cp}}}{I_x^{\text{ан}} \cdot I_0^{\text{cp}}} - \Delta_{\kappa} \right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где: Δ_{κ} — поправка на собственное относительное поглощение материалом окон кюветы при двухволновом спектрофотометрировании относительно воздуха.

Если же двухволновое спектрофотометрирование ведется относительно пустой кюветы или относительное поглощение материала кюветы в интервале длин волн от $\lambda_{\text{ан}}$ до λ_{cp} пренебрежимо мало, то $\Delta_{\kappa} = 0$, и в формуле (2) эта поправка отсутствует.

Двухлучевой вариант двухволнового спектрофотометра (рис. 4, б) несколько усложнен введением после выходной щели того же двухволнового монохроматора МХ дополнительного оптического элемента, разделяющего выходной пучок излучения на два равных потока. Один из них проходит через неподвижную кювету с пробой — I_x , другой является холостым — I_0 , при этом формула для вычисления концентрации определяемого компонента в пробе остается той же. Этот вариант двухволнового спектрофотометра примерно вдвое уступает по светосиле однолучевому. Вместе с тем имеет место преимущество по эргономическому показателю, так как исключена операция перестановки кюветы с пробой под луч и обратно.

На рис. 4 представлена еще одна принципиальная схема двухлучевого двухволнового спектрофотометра для применения на промышленном предприятии. Предполагается, что модуль спектрофотометра состоит из тех же элементов, что и лабораторный, т.е. осветителя (1) с блоком питания (2), монохроматора (3) на дифракционной решетке, но с двумя выходными щелями (4) и (5). Щель (5) подвижна и служит для установки длины волны сравнения относительно выбранной аналитической длины волны. Оба луча из входных щелей коммутируются так, чтобы создавалась возможность измерять поглощение пробы на двух длинах волн с последующим вычислением концентрации измеряемого компонента в пробе блоком ИИС и передачей сигнала в операторную.

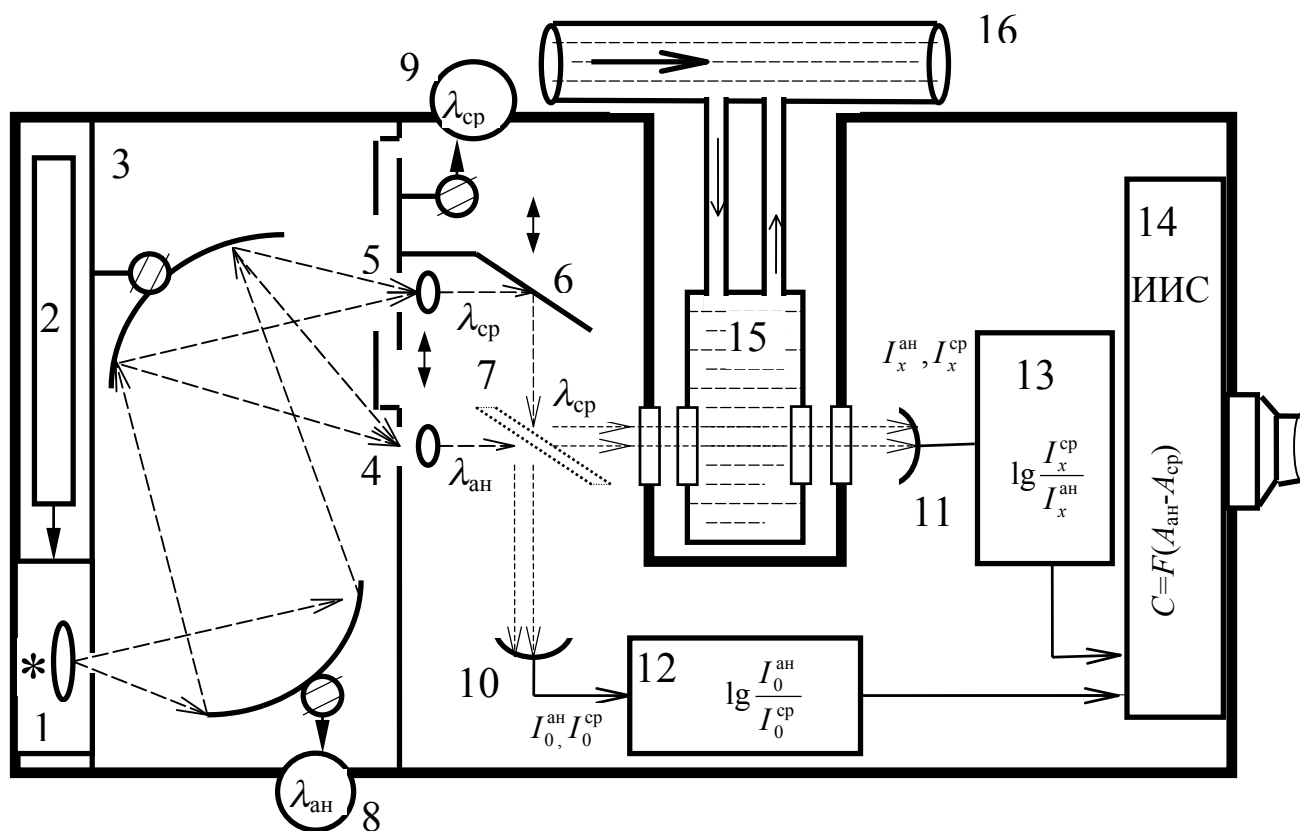


Рис. 5. Принципиальная схема двухволнового спектрофотометра для применения на технологическом потоке. 1 — осветитель; 2 — блок питания осветителя; 3 — монохроматор; 4, 5 — выходные щели; 6 — поворотное зеркало сравнения; 7 — модулирующее зеркало; 8, 9 — индикаторы длин волн аналитической и сравнения; 10, 11 — фотоприемники; 12, 13 — электронные блоки предварительной обработки сигнала; 14 — блок ИИС; 15 — проточная кювета; 16 — технологическая труба

Из зарубежных специализированных образцов спектрофотометров, предназначенных для непрерывного аналитического контроля продуктов, в том числе и нефтехимических, на "технологической трубе", можно указать модель 6000 компании "Арвик ЛТД" [17]. В этой модели в качестве диспергирующего элемента использована дифракционная решетка, а фотоприемником служит фотодиодная матрица из 320 фотодиодов для обеспечения разрешающей способности порядка 2 нм. Рабочий спектральный диапазон этой модели от 120 до 800 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Улучшение отечественной приборной базы для химиков-аналитиков, работающих в различных

областях промышленности, медицины и науки, является одним из направлений разработок Института аналитического приборостроения РАН. В настоящее время использование зарубежных разработок спектрофотометрического направления не является привлекательным для отечественных потребителей по техническим показателям, и в основном по экономическим причинам. Это объясняется тем, что эксплуатация зарубежных средств измерения на предприятиях часто обходится вдвое – втрое дороже их стоимости.

Авторы статьи надеются привлечь внимание разработчиков-прибористов этого направления к проблеме создания предельно недорогих специализированных двухволновых спектрофотометров лабораторного и поточного типа с охватом широкого спектрального диапазона с указанными в статье поддиапазонами в области спектра от 200 нм

до 10 000 нм, специализированных для рутинных анализов в заводских цеховых лабораториях и лабораториях медицинских учреждений.

Эти приборы должны быть предельно просты в управлении, с ручной установкой аналитической и сравнительной длин волн. Лаборанту нет необходимости в снятии всего спектра пробы, установке длины волны через электродвигатель и другом виде автоматической подготовки к аналитическому процессу, увеличивающих стоимость прибора.

Вопросы внедрения и сбыта специализированных спектрофотометров для аналитического контроля продуктов и полупродуктов на производствах РФ в настоящее время напрямую зависит от наличия этих приборов и предложения их потребителям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капнограф фирмы "Basko Medical Inc.": Информ. материалы. USA, 1996.
2. Сборник рекламных проспектов. Нижний Новгород: Научно-производственная фирма "Оптим", 1999 г.

3. Пульсоксиметр N-185, Фирма "NELLCR PURITAN BENNET": Информ. материалы. 1997.
4. Пульсовый оксиметр "ОКСИПУЛЬС-01", НПО "Красногвардеец": Информ. материалы. Санкт-Петербург, 1998.
5. Оптоэлектронные элементы и приборы: Рекламный проспект фирмы "ЗАО Элиз-Лтд.". Санкт-Петербург, 1999.
6. Оптоэлектронные элементы: Рекламный проспект фирмы "АИБИ (IBSG.Co.Ltd.)". Санкт-Петербург, 1999.
7. Долгинов Л.М., Дятлов В.Н., Свердлов Б.М., Бочаров А.Э. Индикатор влажности сжиженных газов // Измерительная техника. 1991. № 7, С. 53-55.
8. Поточные фотометрические анализаторы компании "Арвик ЛТД": Проспект. 1996.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 13.10.2000.

MOTIVATION BEHIND THE DEVELOPMENT OF SPECIAL - PURPOSE SPECTROPHOTOMETERS FOR ANALYTICAL CHEMISTRY

Ya. A. AZOVTSEVA, L. N. GALL, S. I. MAXIMOV

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The paper gives a motivation for developing low-cost, easy to use UV and IR spectrophotometers around a unified basic model. The spectrophotometers are designed for routine analyses in industrial laboratories, at medical institutions, environmental control agencies, etc. Technical specifications for the spectrophotometers and basic circuit diagrams are given.