
**СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ПРИБОРОВ
И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ МЕТОДИК**

УДК 535.3: 681.7.01

© Ю. П. Туров, Д. А. Лазарев

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИБОРНЫХ ИСТОЧНИКОВ
ПОГРЕШНОСТИ В КОЛИЧЕСТВЕННОЙ
АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

В работе рассмотрены способы обнаружения и оценки влияния приборных погрешностей, вызванных неравномерностью энергетической спектральной эффективности дифракционной решетки и нелинейностью спектральной чувствительности детектора спектрофотометра, при исследовании спектров поглощения и оптической плотности образцов.

Кл. сл.: поглощение света, оптическая плотность, погрешность измерения, искажение контура полосы поглощения

ВВЕДЕНИЕ

Широкое распространение спектрофотометров со встроенными микропроцессорами и компьютерными системами сбора и обработки данных привело к появлению новой специфической проблемы. Суть этой проблемы заключается в том, что разработчики аппаратуры и специализированного программного обеспечения стараются максимально защитить свой программно-аппаратный комплекс от неквалифицированного обращения. Это приводит к тому, что оператор, использующий прибор, как правило, не может вмешиваться в управление базовыми функциями прибора и имеет возможность оперировать лишь ограниченным набором параметров проведения эксперимента или только лишь полученными экспериментальными данными.

Приборный отклик — интенсивность электрического сигнала I на выходе детектора (первичного преобразователя) связывается со свойствами и составом анализируемого образца P некоторыми функциональными зависимостями и конкретными уравнениями, которые можно рассматривать как математические модели аналитического процесса или во всяком случае финальной его стадии:

$$I = f(P).$$

Параметры этой модели — конкретный вид функциональной зависимости, интервал линейности приборного отклика (т. е. диапазон применимости этой модели) — определяются на этапах разработки, конструирования, поверки и калибровки прибора с использованием специальных конструктивных и алгоритмических решений, наборов стандартных образцов или их имитаторов.

Однако оценка соответствия параметров этой

модели составу и свойствам реальных исследуемых образцов, как правило, находится за пределами внимания разработчиков аппаратуры. При эксплуатации прибора оператор вынужден использовать заложенные в компьютеризированный прибор базовые калибровки и процедуры как данность, поскольку изменить эти параметры он не может вследствие их программной или даже конструктивной защищенности.

Большинство решаемых с помощью спектрофотометров задач требует обязательной метрологической оценки полученных результатов. В паспортах приборов присутствуют описания в том числе и некоторых метрологических характеристик аппаратуры. Например, для спектрофотометра СФ-2000 указан диапазон измерения оптической плотности A и коэффициентов пропускания (до 3.0 ед. оптической плотности и 0–100 % соответственно), и погрешности определения этих величин при длине волны 550 нм: ± 0.005 ед. оптической плотности при $A = 1.0$ и ± 0.1 % пропускания при его значении 10 %. Для спектрофотометра UV-2600 Shimadzu диапазон измерения оптической плотности достигает 5.0 ед. оптической плотности; фотометрическая точность составляет ± 0.002 при $A = 0.5$, ± 0.003 при $A = 1.0$ и ± 0.006 при $A = 2.0$; точность измерения пропускания ± 0.3 %. Как ведут себя эти характеристики вне пределов указанных условий измерения в технической документации не освещается.

При решении стандартных задач фотометрического анализа, базирующихся на предположении строгой выполнимости основного закона светопоглощения, проблема может быть решена тщательным подбором стандартных образцов при калибровке. Если же исследуется светопоглощающая система с неизвестными характеристиками, когда

ни отсутствия межмолекулярных взаимодействий, ни других возможных причин отклонения от основного закона светопоглощения заранее предположить нельзя (биохимические и биологические образцы, нефтяные системы), вопросы о выделении и об оценке вклада приборных погрешностей измерения и их источниках выходят на первый план.

ПРИБОРНЫЕ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ И ИХ ИСТОЧНИКИ

В большинстве случаев метрологическая оценка результатов фотометрических измерений, указанная в паспортных характеристиках прибора, в дальнейшем используется для оценки погрешностей анализа в целом, поскольку результаты фотометрирования являются промежуточным этапом часто многостадийных методик химико-аналитических измерений.

Технические характеристики фотометрической системы в целом определяются комбинацией характеристик и свойств диспергирующих узлов (монохроматоров и полихроматоров) и приемников оптического сигнала, входящих в состав спектрофотометра. Кроме рассеянной на компонентах оптической системы части светового потока и паразитной засветки, основными источниками приборных погрешностей, которые могут приводить к существенным искажениям получаемых спектров поглощения, являются нелинейность спектральной энергетической эффективности дифракционных решеток и ограниченность линейного участка чувствительности детекторов [1–7].

Наибольшее распространение в приборах оптического диапазона спектра получили детекторы, действие которых основано на явлениях внешнего (фотоэлементы и фотоэлектронные умножители) и внутреннего фотоэффекта — полупроводниковые диодные матрицы, устройства с переносом заряда, приборы с зарядовой связью (ПЗС) и приборы с зарядовой инжекцией (ПЗИ). Несомненным достоинством детекторов, работающих на принципах внутреннего фотоэффекта, являются высокое разрешение, достаточно большое быстродействие, малые размеры, масса и электропотребление, большой срок службы. Однако им присущи некоторые особенности, которые необходимо учитывать при обработке сигналов, полученных с их помощью [3, 5].

Рассмотрим влияние нелинейности отклика приемника излучения по спектральному и динамическому диапазонам.

В оптическом диапазоне электромагнитного излучения носителем полезной информации о свойствах поглощающей среды являются как

интенсивность сигнала, так и его спектральный состав. Изменение интенсивности монохроматического сигнала при прохождении его через поглощающую среду описывается основным законом поглощения:

$$I(l) = I_0 e^{-k(\lambda)l}, \quad (1)$$

где I_0 — начальная интенсивность излучения; $I(l)$ — интенсивность излучения, прошедшего через поглощающую среду; l — длина пути; $k(\lambda)$ — показатель поглощения среды.

Уравнением (1) определяется ослабление параллельного монохроматического пучка света при распространении его в поглощающей среде. Для характеристики интенсивности поглощения чаще всего используют другие параметры и формы записи закона поглощения:

$$T = I / I_0 = e^{-k(\lambda)l}, \quad (2)$$

$$A = -\ln T = k(\lambda)l, \quad (3)$$

или

$$A = -\lg T = 0.4343 k(\lambda)l, \quad (4)$$

где T — пропускание ("прозрачность" среды), A — оптическая плотность.

Показатель поглощения среды $k(\lambda)$ имеет сложную природу и в спектрах поглощения его чаще всего представляют в форме произведения двух параметров:

$$k(\lambda) = \varepsilon_\lambda C, \quad (5)$$

где ε_λ — удельный коэффициент поглощения среды при длине волны λ , C — число частиц поглощающей среды в единице объема. Тогда

$$A = -\ln T = \varepsilon_\lambda C l. \quad (6)$$

Коэффициенты ε_λ и C рассматривают как основные характеристики поглощающей среды. Первый связывают со спектральными свойствами, второй — с концентрационными характеристиками поглощающих частиц.

Погрешности ΔA при определении A для монохроматического излучения, падающего на приемник излучения, в соответствии с теорией распространения погрешностей косвенных измерений [8] можно оценить по рассчитанному для конкретных условий значению полного дифференциала оптической плотности A как функции интенсивности светового потока I , регистрируемой приемником, при замене бесконечно малых на конечные интервалы:

$$A = -\lg T = -\lg (I / I_0) = \lg (I_0 / I) = \lg I_0 - \lg I, \quad (7)$$

$$\Delta A = (0.4343 / 10^{-4}) \Delta T = (0.4343 / 10^{-4}) \Delta I / I_0. \quad (8)$$

Зависимость относительной погрешности δA от ΔI будет иметь следующий вид:

$$\delta A = \Delta A / A = (0.4343 \cdot 10^4 / A I_0) \Delta I, \quad (9)$$

в соответствии с которым при постоянстве ΔI значение δA является функцией A . Минимум функции (9) наблюдается при значении $A = 0.4343$.

На рис. 1 приведен график этой функции в диапазоне значений A от 0.0031 до 3.0000 для фиксированного значения $\Delta I = 0.001$ (диапазон рассматриваемых значений A определяется одинаковыми значениями δA на его границах).

На графике минимум функции слабо выражен, но очевидно, что наименьшие относительные погрешности результатов эксперимента будут получены, когда измеряемая величина A будет находиться в диапазоне значений от 0.25 до 0.75.

Следует учесть, что реальная погрешность измерения интенсивности сигнала ΔI неравномерна по диапазону значений I : в области малых сигналов — это шумы различной природы, обусловленные типом детектора, в области больших интенсивностей светового потока возможно насыщение детектора [1, 3, 6]. Но даже при постоянстве ΔI по диапазону интенсивности в соответствии с (9) δA устремляется к бесконечности при $A \rightarrow 0$, а также достигает величины порядка 1000 % при значении оптической плотности $A \approx 5.1$ для $\Delta I = 0.001$.

При конструировании спектрофотометров и выборе конкретного прибора для решения практических задач спектрофотометрии одной из наиболее важных эксплуатационных характеристик

является динамический диапазон по шкале оптических плотностей: для лучших образцов современных спектрофотометров он может достигать 5–7 порядков ($A_{\text{макс.}} = 5 \div 7$). Но в соответствии с (9) существуют предельные области малых и больших значений оптических плотностей, где из-за неприемлемого увеличения погрешности измерения имеют место принципиальные ограничения практической применимости закона (1) для исследования спектральных свойств $k(\lambda)$ поглощающей среды.

В тех случаях, когда целью исследования является не только определение интенсивности монохроматического поглощения (5), но и характер спектра поглощения $k(\lambda) = f(\lambda)$, необходимо учитывать неравномерность чувствительности аппаратуры во всем рабочем спектральном диапазоне, причинами которой являются как особенности спектральной чувствительности детекторов, так и нелинейность спектральной эффективности дифракционных решеток диспергирующей системы прибора [1, 2, 6, 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ИСКАЖЕНИЙ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

На рис. 2 приведена иллюстрация нелинейности отклика детектирующей системы спектрофотометра СФ-2000, полученная в режиме регистрации интенсивности излучения дейтериевой лампы.

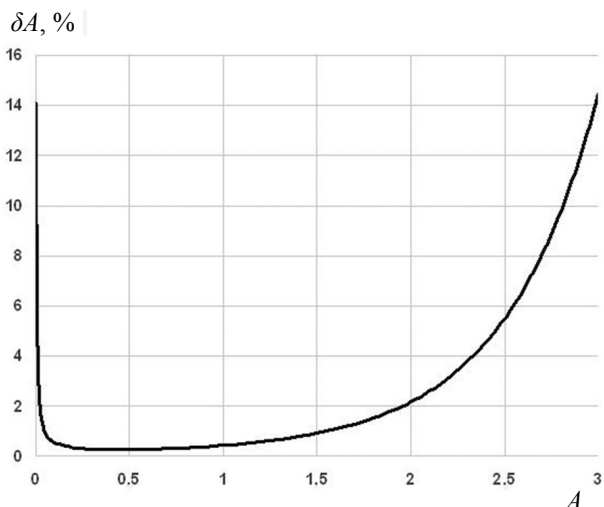


Рис. 1. Зависимость относительной погрешности измерения оптической плотности поглощающей среды δA , % от ее значения для монохроматического излучения

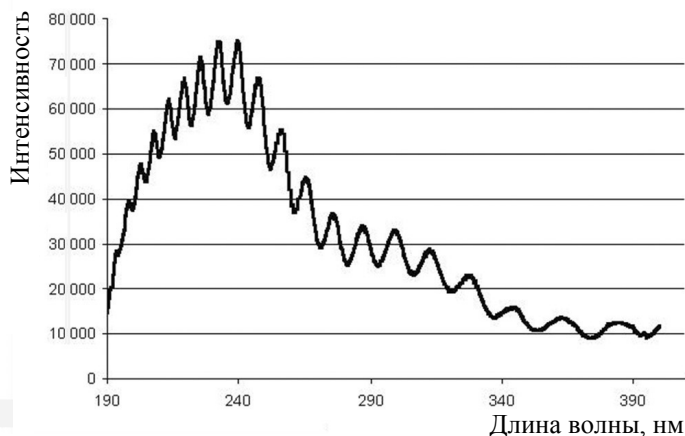


Рис. 2. Неравномерность энергетической эффективности дифракционной решетки по спектральному диапазону спектрофотометра СФ-2000

Как следует из приведенной картины, несмотря на гладкое распределение энергии излучения дейтериевой лампы по спектру в области континуума [1, 9], зафиксированная прибором интенсивность излучения представляет собой сложную кривую с многочисленными чередующимися участками минимумов и максимумов. Эта картина является суммарным результатом неравномерности спектральной энергетической эффективности дифракционной решетки и спектральной неравномерности чувствительности детектора излучения.

Так как в однолучевом СФ-2000 оптическая плотность рассчитывается на основе разности интенсивностей световых потоков (прошедших через исследуемый образец и образец сравнения) в соответствии с (7), эта неравномерность может быть источником дополнительных погрешностей при исследовании спектров поглощения.

Экспериментальная лабораторная проверка характера возможных искажений, способных возникнуть в регистрирующей системе спектрофотометра, была проведена на примере анализа спектров нескольких растворов с различной концентрацией материала с известным спектром поглощения.

Исследования проведены с использованием спектрофотометров СФ-2000 (Россия) и UV-2800 (Shimadzu, Japan) и растворов хромата калия K_2CrO_4 различной концентрации в водном растворе гидроксида калия КОН в качестве модельной поглощающей среды. Измерения проводили в кварцевых кюветах различной конфигурации и различной длиной оптического пути.

На рис. 3 представлен спектр поглощения раствора $0.04 \text{ г/л } K_2CrO_4$ в 0.05 М водном растворе

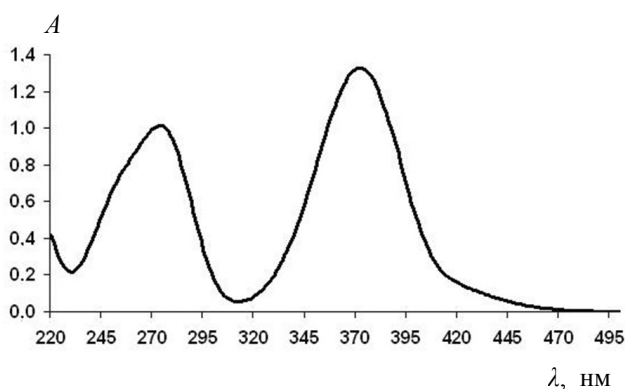


Рис. 3. Спектр поглощения раствора $0.04 \text{ г/л } K_2CrO_4$ в 0.05 М водном растворе КОН (длина оптического пути 10 мм) [10]

:

КОН, который используют в качестве стандарта при калибровке шкалы оптической плотности спектрофотометров [10, с. 237]. Область коротковолновой полосы поглощения в диапазоне длин волн от 245 до 295 нм мы использовали для более детального исследования характера искажений из-за нелинейности отклика детектирующей системы по спектральному диапазону.

На рис. 4 приведены нормированные к единичному интервалу истинный и зарегистрированный прибором участки контура коротковолновой полосы поглощения стандартного раствора хромата калия, а также соответствующий участок кривой неравномерности спектральной чувствительности детектирующей системы, изображенной на рис. 2 (максимальные значения характеристик в приведенном интервале длин волн приняты за единицу, минимальные — за нуль).

Выбор спектрального диапазона обусловлен близостью интервала оптических плотностей стандартного раствора к оптимальному в соответствии с распределением погрешностей (см. рис. 1) в указанном интервале длин волн.

Интенсивность излучения источника (дейтериевой лампы) в этом диапазоне спектра изменяется монотонно и на границах указанного диапазона различается не более чем на 30% [1, 5, 9]. Оптическая плотность в максимуме коротковолновой полосы поглощения не превышала 2.15 ед. , т. е. не превышала верхней паспортной границы рабочего диапазона спектрофотометра, равной $3.0 \text{ ед. оптической плотности}$.

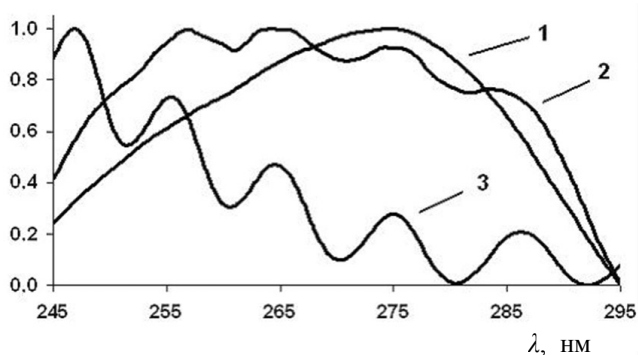


Рис. 4. Нормированные к единице спектральные характеристики приемника излучения в диапазоне $245 \text{–} 295 \text{ нм}$.

Теоретический (1) и экспериментально определенный (2) — спектры поглощения раствора K_2CrO_4 ; нелинейность спектральной эффективности дифракционной решетки (3)

Наблюдаемое искажение контура полосы поглощения и смещение его максимума является результатом суммарного влияния двух факторов: неравномерности спектральной энергетической эффективности дифракционной решетки и ограниченного диапазона линейности чувствительности детектора. Оценить отдельно индивидуальный вклад каждого фактора оказалось невозможным.

Проверка соответствия реального линейного диапазона измеряемых оптических плотностей паспортным характеристикам была проведена на примерах сравнения теоретически рассчитанных и экспериментальных спектров поглощения растворов хромата калия различной концентрации. Для получения спектров поглощения использовали фотометрические кюветы с различной толщиной поглощающего слоя и различной площадью сечения рабочего светового потока на спектрофотометрах СФ-2000 и UV-2600. Для обоих приборов были зафиксированы отклонения от линейности при достижении измеряемой плотности примерно 80 % от указанного паспортного верхнего предела измерений.

Следует отметить, что при конструировании оптических приборов, предназначенных для регистрации только интенсивности оптических сигналов (спектров излучения), обсуждаемые искажения удавалось частично решить путем конструктивных и алгоритмических компенсаций [11]. Но при исследовании и регистрации оптических плотностей эти приемы малоэффективны, т. к. в результате в соответствии с теорией распространения ошибок косвенных измерений значительно увеличатся и погрешности результатов измерений [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, скрытые приборные погрешности измерения оптических плотностей способны проявлять себя при эксплуатации спектрофотометров в штатном режиме, приводя к существенным погрешностям в получаемых спектрах. Поэтому при исследовании оптических свойств объектов и систем, для которых выполнимость основного закона светопоглощения не проверена, необходима предварительная оценка величины возможного вклада приборных погрешностей в полученные спектры. При интерпретации результатов измерений оптической плотности поглощающих сред необходима адекватная метрологическая оценка получаемых экспериментальных данных во избежание некорректных выводов и ошибок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ишанин Г.Г., Панков Э.Д., Андреев А.Л., Польщиков Г.В. Источники и приемники излучения. СПб.: Политехника, 1991. 240 с.
2. Аксененко М.Д., Бараночников М.А. Приемники оптического излучения. М.: Радио и связь, 1987. 296 с.
3. Рожин В.В. Фотоэлектрические приемники оптического излучения на внутреннем фотоэффекте. Казань: Изд-во КГТУ им. А.Н. Туполева, 1995. 130 с.
4. Ишанин Г.Г. Приемники оптического излучения. Л.: Машиностроение, 1986. 175 с.
5. Окоси Т. Оптоэлектроника и оптическая связь. М.: Мир, 1988. 96 с.
6. Андреев А.Н., Гаврилов Е.В., Ишанин Г.Г. и др. Оптические измерения. М.: Университетская книга; Логос, 2008. 416 с.
7. Парвулюсов Ю.Б., Солдатов В.П., Якушенков Ю.Г. Проектирование оптико-электронных приборов. М.: Машиностроение, 1990. 432 с.
8. Тейлор Дж. Введение в теорию ошибок. М.: Мир, 1985. 272 с.
9. Рожин В.В. Источники оптического излучения оптико-электронных систем. Казань: Изд-во КГТУ им. А.Н. Туполева, 1995. 122 с.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
11. Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Зарубин И.А. Многоканальные анализаторы эмиссионных спектров МАЭС средство измерения для атомно-эмиссионного спектрального анализа // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2011. Т. 5, № 1. (12 с.) URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/mnogokanalnye-analizatory-emissionnyh-spektrov-maes-sredstvo-izmereniya-dlya-atomno-emissionnogo-spektralnogo-analiza>.

Сургутский государственный университет

Контакты: Туров Юрий Прокопьевич,
yuri_tom@rambler.ru

Материал поступил в редакцию: 8.04.2016

INSTRUMENTAL ERROR SOURCES IN QUANTITATIVE ABSORPTION SPECTROSCOPY

Yu. P. Turov, D. A. Lazarev

Surgut State University, Russia

The paper discusses how to identify and assess the impact of instrumental errors caused by non-uniformity of the energy spectral efficiency of the monochromator diffraction grating and the non-linearity of the spectral sensitivity of the spectrophotometer detector, for the absorption spectra and the optical density of the samples study. It is shown that, due to these causes may be distorted the absorption band contour and absorption band area, even when spectrophotometer operates in the standard mode and recommended range of the optical sample density scale.

Keywords: light absorption, medium optical density, signal measurement errors, absorption band contour distortion

REFERENCES

1. Ishanin G.G., Pankov E.D., Andreev A.L., Pol'shchikov G.V. *Istochniki i priemniki izlucheniya* [Sources and receivers of radiation]. Saint-Petersburg, Politekhnik Publ., 1991. 240 p. (In Russ.).
2. Aksenenko M.D., Baranochnikov M.A. *Priemniki opticheskogo izlucheniya* [Receivers of optical radiation]. Moscow, Radio i svyaz' Publ., 1987. 296 p. (In Russ.).
3. Rozhin V.V. *Fotoelektricheskie priemniki opticheskogo izlucheniya na vnutrennem fotoeffekte* [Photo-electric receivers of optical radiation on internal photoeffect]. Kazan', KGTU im. A.N. Tupoleva Publ., 1995. 130 p. (In Russ.).
4. Ishanin G.G. *Priemniki opticheskogo izlucheniya* [Receivers of optical radiation]. Leningrad, Mashinostroenie Publ., 1986. 175 p. (In Russ.).
5. Okosi T. *Optoelektronika i opticheskaya svyaz'* [Optoelectronics and optical communication]. Moscow, Mir Publ., 1988. 96 p. (In Russ.).
6. Andreev A.N., Gavrilov E.V., Ishanin G.G., Kirillovskij V.K., Prokopenko V.T., Tomskij K.A., Shereshev A.B. *Opticheskie izmereniya* [Optical measurements]. Moscow, Universitetskaya kniga Publ.; Logos Publ., 2008. 416 p. (In Russ.).
7. Parvulyusov Yu.B., Soldatov V.P., Yakushenkov Yu.G. *Proektirovanie optiko-ehlektronnykh priborov* [Design of optical-electronic devices]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1990. 432 p. (In Russ.).
8. Talor J. *Vvedenie v teoriyu oshibok* [Introduction to the theory of mistakes]. Moscow, Mir Publ., 1985. 272 p. (In Russ.).
9. Rozhin V.V. *Istochniki opticheskogo izlucheniya optiko-ehlektronnykh sistem* [Sources of optical radiation of optical-electronic systems]. Kazan', KGTU im. A.N. Tupoleva Publ., 1995. 122 p. (In Russ.).
10. Gordon A., Ford R. *Sputnik himika* [Companion of the chemist]. Moscow, Mir Publ., 1976. 541 p. (In Russ.).
11. Labusov V.A., Selyunin D.O., Zarubin I.A. [Multichannel analyzers of issue ranges of MAES a gage for the nuclear and issue spectral analysis]. *Interekspo Geo-Sibir'*, 2011, vol. 5, no. 1, pp. 12. Available at: <http://cyberleninka.ru/article/n/mnogokanalnye-analizatory-emissionnyh-spektrov-maes-sredstvo-izmereniya-dlya-atomno-emissionnogo-spektralnogo-analiza> (In Russ.).

Contacts: *Turov Yuriy Prokop'evich*,
yuri_tom@rambler.ru

Article received in edition: 8.04.2016