

# VIACKANÁLOVÝ FOTOELEKTRICKÝ ADAPTÉR PRE PLAMEŇOVÚ SPEKTROSKOPIU UMOŽŇUJÚCI KOREKCIU NA POZADIE, KTORÉHO INTENZITA ZÁVISÍ OD VLNOVEJ DĹŽKY

EDUARD PLŠKO

ČSAV, Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave

## Úvod

V dôsledku nízkej rozlišovacej schopnosti plameňových fotometrov s absorpčnými filtrami je možné použiť ich len na analýzu veľmi jednoduchých spektier, ktorých čiary sú od seba pomerne vzdialené. Určité zlepšenie v tomto smere predstavuje použitie interferenčných filtrov, ktoré majú značne nižšiu hodnotu pološírky priepustnosti. Uvedené nedostatky viedli k použitiu monochromátorov na značne dokonalejšie vydelenie sledovanej čiary z celkového spektra. Zariadenia s monochromátorom (plameňové spektrálne fotometre) umožnili značné rozšírenie možnosti použitia plameňovej fotometrie. Tieto zariadenia pracujú zväčša len s jednou spektrálnou čiarou, takže pomocou nich nie je možné súčasné stanovenie viacerých prvkov, na čo je potrebné napríklad použitie viacerých zariadení umiestených okolo plameňa [1, 2]. To isté platí [3] aj pre možnosť uplatnenia metódy vnútorného štandardu, pri ktorej sa zvýši presnosť stanovenia porovnaním intenzity analyzovanej čiary s intenzitou súčasne meranej čiary vhodne zvoleného štandardného prvku pridaného do skúmaných roztokov o známej konštantnej koncentrácii. Niekedy sa registruje za sebou určitá časť spektra [4], čo však z hľadiska použiteľnosti pre kvantitatívne stanovenie kladie značné nároky na stabilitu svetelného zdroja. Tým sa znižujú prednosti metódy vnútorného štandardu. Použitie metódy vnútorného štandardu vhodne umožňuje spektrálne zariadenie s dvoma výstupnými štrbinami, z ktorých jedna zodpovedá analyzovanej a druhá štandardnej spektrálnej čiare, pričom za každou sa nachádza detektor žiarenia. Na uvedenom princípe pracuje plameňový fotometer fy Perkin—Elmer, model 52a [5].

V niektorých prípadoch je za účelom dosiahnutia dostatočnej presnosti výsledku potrebné uvažovať i hodnoty spojitého pozadia pod sledovanými spektrálnymi čiarami. Toto pozadie môže prislúchať vlastnému plameňu alebo sledovanej vzorke. V poslednom prípade môže hodnota pozadia nekontrolovane kolísať, čo má značný vplyv na výsledok merania, najmä pri nižších koncentráciách stanovovaného prvku. Za tým účelom sú niektoré zariadenia [6, 7] opatrené dvojštrbinami (dve blízko seba uložené štrbiny, z ktorých jedna leží na sledovanej spektrálnej čiare a druhá prepúšťa žiarenia spojitého pozadia v jej tesnej blízkosti). Zariadenie [7] obsahujúce päť dvojštrbín

pre súčasné stanovenie štyroch prvkov metódou vnútorného štandardu je však použiteľné iba v prípade, ak intenzita spojitého pozadia nezávisí od vlnovej dĺžky. Táto požiadavka nebýva vždy splnená.

V prípade súčasného stanovenia viacerých prvkov (resp. využitia metódy vnútorného štandardu), ak spojité pozadie značne závisí od vlnovej dĺžky, je potrebné použiť fotografickú registráciu spektra. Táto umožňuje interpolačné zistenie intenzity pozadia pri vlnovej dĺžke sledovanej spektrálnej čiary z viacerých hodnôt intenzity pozadia zameraných na obidvoch stranách sledovanej čiary. Nevýhodou fotografickej registrácie je najmä značná prácnosť pri mikrofotometriovaní a menšia presnosť vyplývajúca z vlastností fotografického materiálu, ako aj z chýb spôsobených transformáciou sčernania na hodnoty intenzity žiarenia. Fotoelektricky riešili korekciu na pozadie R. L. Warren [8] a N. S. Poluektov, S. B. Popovová a L. A. Ovčar [9] registrovaním úzkej spektrálnej oblasti v okolí sledovanej čiary (Short Interval Wavelength Scanning). Pretože súčasne je možné sledovať len jednu spektrálnu čiaru, opísané prístroje nemožno použiť pre metódu vnútorného štandardu. Z uvedených dôvodov sme prikrčili ku konštrukcii fotoelektrického zariadenia umožňujúceho súčasné zistenie intenzity viacerých spektrálnych čiar (použitie metódy vnútorného štandardu), pričom je možná korekcia na spojité pozadie, ktorého intenzita sa mení s vlnovou dĺžkou.

## Experimentálna časť

### *Svetelný zdroj*

Na budenie spektra sa použil acetylénovo-vzduchový plameň, do ktorého sa privádzal aerosól sledovaného roztoku, získaný v sklenom rozprašovači dodávanom k plameňovému fotometru fy C. Zeiss VEB Jena. Na lepšie využitie žiarenia plameňa bolo za ním v dvojnásobnej ohniskovej vzdialenosti uložené duté zrkadlo. Pomocou šošovky o ohniskovej vzdialenosti 75 mm sa vytvoril reálny nezväčšený obraz plameňa na vstupnej štrbine disperzného zariadenia. Pomocou irisovej clony sa priemer vzniknutého zväzku lúčov upravil tak, aby jeho apertúra bola rovná apertúre kolimátora disperzného zariadenia, čo malo za účel zníženie intenzity rozptýleného žiarenia.

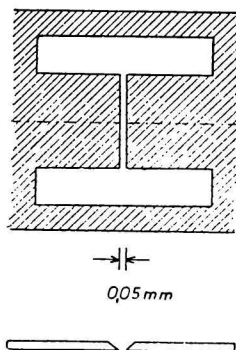
### *Disperzné zariadenie*

Použil sa trojhranový sklený spektrograf ISP-51 s kamerou o ohniskovej vzdialenosti 270 mm. Kamera má dostatočne veľkú rozlišovaciu schopnosť a lineárnu disperziu [10] postačujúcu pre pomerne chudobné plameňové spektrá, pričom výhodou je jej vysoká svetelnosť charakterizovaná relatívnym otvorom 1 : 5,5.

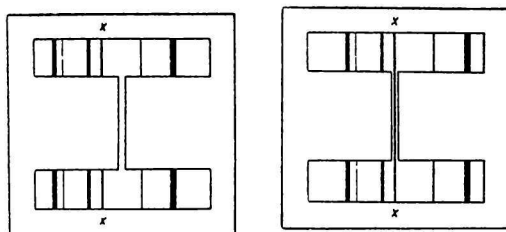
### *Registrácia spektier*

Na miesto určené pre kazetu sa uloží zariadenie, v ktorom sa pozdĺž spektra môžu pohybovať výstupné štrbiny, ktoré sa umiestia a upevnia presne na miesta sledovaných spektrálnych čiar.

Justácia štrbín sa vykoná nasledujúcim spôsobom: Šírka výstupných štrbín tvaru znázorneného na obr. 1 je nastavená pevne na hodnotu 0,05 mm. Na štrbinu umiestenú približne na miesto, kde sa nachádza sledovaná spektrálna čiara, priloží sa fotografický film a snímke sa spektrom. Pomocou voľnej časti nad štrbinou i pod štrbinou možno sa na získanom fotografickom zázname orientovať a podľa potreby dojustovať štrbinu pomocou mikrometrickeho posuvu pozdĺž spektra do požadovanej polohy. Tvar takéhoto spektrálneho záznamu je schematicky znázornený na obr. 2. Ako príklad na obr. 2a je sledovaná spektrálna čiara ( $x$ ) vľavo od výstupnej štrbiny. Je preto potrebné mikrometricky štrbinu posunúť doľava, až hľadaná čiara leží presne v strede štrbiny (obr. 2b). Najprv však treba pomocou dvoch štrbín umiestených na okrajoch spektra uviesť vý-



Obr. 1. Tvar výstupnej štrbiny.

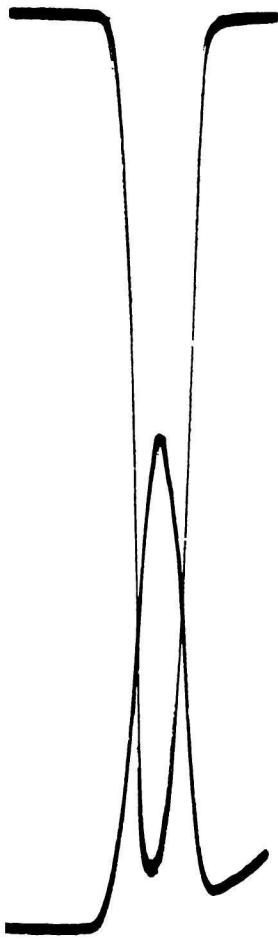


Obr. 2. Spektrum snímateľ cez výstupnú štrbinu.  
a) sledovaná čiara leží vľavo od výstupnej štrbiny,  
b) sledovaná čiara leží na výstupnej štrbine.

stupné štrbiny do roviny, v ktorej sa vytvára spektrum. To sa deje zmenou polohy šošovky kamery a sklonu kamery dotiaľ, kým sa nezískajú spektrálne čiary, ostré na oboch okrajoch spektra. Po presnom nastavení výstupných štrbín na požadované spektrálne čiary sa voľné časti nad štrbinami i pod štrbinami, ako aj miesta medzi štrbinami zakryjú, aby sa odstránilo parazitné žiarenie.

Intenzita spektrálnych čiar prechádzajúcich výstupnými štrbinami sa registruje fotonásobičmi umiestenými za štrbinami. Pre spektrálnu oblasť 360—720 nm sme použili fotonásobiče FEU-18 sovietskej výroby, napájané zo zdroja stabilizovaného jednosmerného napätia 800 V. Celé snímacie zariadenie je uložené v svetlotesnej krabici.

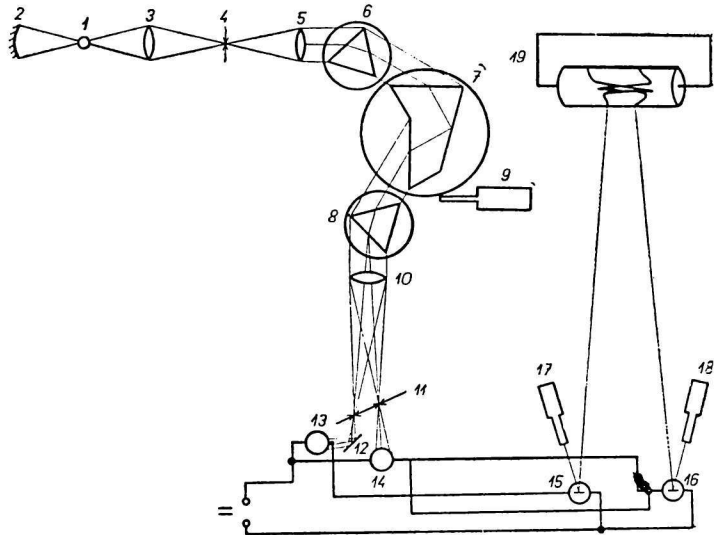
Aby bolo možné registrovať úzku oblasť vlnových dĺžok v okolí sledovaných spektrálnych čiar, otáča sa pomocou nízkoobrátkového elektromotora cez prevod bubon spektrografu natáčajúci disperzné hranoly. Časový priebeh intenzity fotoprúdu jednotlivých fotonásobičov sa pomocou zrkadlových galvanometrov zaznamenáva na fotografický papier v kymografe. Obdobný súčasný záznam dvoch spektrálnych čiar (výchyľky jednotlivých galvanometrov sú v záujme lepšej prehľadnosti záznamu opačného charakteru) je uvedený na obr. 3. Schéma opísaného zariadenia je zrejme z obr. 4 (označené sú len dve výstupné štrbiny).



Obr. 3. Záznam intenzity dvoch spektrálnych čiar.

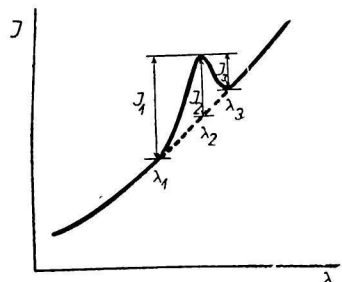
Obr. 4. Schéma zariadenia.

1. svetelný zdroj, 2. duté zrkadlo, 3. šošovka, 4. vstupná štrbina spektrografu, 5. kolimátorová šošovka, 6, 7, 8. hranoly, 9. elektromotor otáčajúci hranoly, 10. šošovka kamery, 11. obrazová rovina spektra s výstupnými štrbinami, 12. odrazové zrkadielko, 13, 14. fotonásobiče, 15, 16. galvanometre, 17, 18. osvetľovacie štrbinové lampy, 19. elektrooptický kymograf.



### Diskusia

Zo záznamu na obr. 5, kde ide o pomerne málo intenzívnu spektrálnu čiaru, je zrejmé, že vyhodnocovanie korekcie na pozadie meraním jeho intenzity pomocou druhej výstupnej štrbiny uloženú v tesnej blízkosti čiaru vľavo ( $\lambda_1$ ) vedie k vyšším ( $I_1$ ), kým vpravo ( $\lambda_3$ ) k nižším ( $I_3$ ) hodnotám intenzity sledovanej čiaru. Registrácia v úzkej oblasti v okolí čiaru dovoľuje interpoláciu (trhaná čiaru) zistiť príslušnú hodnotu intenzity po-



Obr. 5. Vyhodnotenie intenzity spektrálnej čiaru.

zadia pri vlnovej dĺžke ťažiska spektrálnej čiary ( $\lambda_2$ ), čo umožňuje značné zvýšenie správnosti zistenia jej intenzity ( $I_2$ ). Ďalšou výhodou registrácie úzkej oblasti okolo sledovaných spektrálnych čiar je, že na rozdiel od bežných polychromátorov nie je potrebné prístroj termostatovať. Pri opísanej metóde sa totiž vždy registruje cez maximum intenzity spektrálnych čiar bez ohľadu na ich prípadné posunutie spôsobené zmenou teploty.

Vhodnosť prístroja pre aplikáciu metódy vnútorného štandardu vidieť z údajov uvedených v tab. 1, ktoré prislúchajú rôznym hodnotám tlaku vzduchu. Kým hodnoty jednej, ako aj druhej meranej spektrálnej čiary do určitej miery i za experimentálne dosiahnuteľných konštantných podmienok kolíšu (v dôsledku kolísania tlaku acetylénu a vzduchu, kolísania podmienok rozprašovania vzorky a transportu aerosólu do plameňa, ako aj prúdenia vzduchu spôsobujúceho plápolanie plameňa), pomer intenzít sledovaných čiar je značne stabilnejší, čo zaručuje vyššiu reprodukovateľnosť merania. V uvedenom prípade ide o stanovenie intenzity čiar sodíka pri molárnom pomere Na : Ca ca 1 : 100, pričom sodíkový duplet leží na silnom spojitom spektre prislúchajúcim molekulám zlúčenín vápnika (pozri obr. 3). Ako vidieť z tab. 1, relatívna odchýlka jednotlivých stanovení od aritmetického stredy ( $\delta$  %) neprevyšuje hodnotu 1,7 %, pričom zistená odchýlka pomeru intenzít nezávisí od hodnoty intenzity čiar, ktorá sa mení až na dvojnásobok.

Tabuľka 1

$I_{\text{Na } 589}$	$I_{\text{Ca } 42}$	$I_{\text{Na}}/I_{\text{Ca}}$	$\delta$ %
19,0	47,0	0,404	-1,7
24,4	59,5	0,410	-0,2
29,0	69,5	0,417	+1,4
31,0	75,0	0,413	+0,5
37,2	89,1	0,417	+1,4
38,9	96,0	0,405	-1,5

### Súhrn

Je opísaný viacanálový fotoelektrický adaptér k trojhranolovému sklenému spektrografu ISP-51 s kamerou F 270, vhodný najmä pre registráciu plameňových spektier. Pomocou motora sa otáča bubon spektrografu ovládajúci pohyb hranolov, čím cez každú výstupnú štrbinu postupne prechádza žiarenie z úzkej spektrálnej oblasti v okolí príslušnej spektrálnej čiary. Pribeh fotoprúdu z fotonásobičov sa registruje elektrooptickým kymografom. Zápis

umožňuje správnu korekciu na spojité pozadie meniace sa s vlnovou dĺžkou. Súčasný zápis intenzity viacerých spektrálnych čiar umožňuje využiť metódu vnútorného štandardu, čo má za následok zvýšenie reprodukovateľnosti výsledkov.

## МНОГОКАНАЛЬНЫЙ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ АДАПТЕР ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ ПЛАМЕНИ, ДАЮЩИЙ ВОЗМОЖНОСТЬ ПРОВЕСТИ ПОПРАВКУ НА ФОН, ИНТЕНСИВНОСТЬ КОТОРОГО ЗАВИСИТ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ

ЭДУАРД ПЛШКО

ЧСАН, Институт неорганической химии Словацкой академии наук в Братиславе

Описывается многоканальный фотоэлектрический адаптер трехпризменному стеклянному спектрографу ИСП-51 с камерой Ф 270, удобный именно для регистрации спектров пламени. При помощи мотора поворачивается барабан спектрографа, который регулирует передвижение призм, благодаря чему через каждую выходную щель проходит постепенно излучение узкой спектральной области в окрестности соответствующей спектральной линии. Изменение фототока из фотоумножителей регистрируется электрооптическим кимографом. С помощью записи можем делать правильную поправку на непрерывный фон, изменяющийся в зависимости от длины волны. Одновременная запись интенсивности нескольких спектральных линий дает возможность применить метод внутреннего стандарта, благодаря чему повышается воспроизводимость результатов.

Поступило в редакцию 6. 7 1962 г.

## PHOTOELEKTRISCHER MEHRKANAL-ADAPTER FÜR DIE FLAMMENSPEKTROSKOPIE, ERMÖGLICHEND DIE KORREKTION AUF DEN UNTERGRUND, DESSEN INTENSITÄT VON DER WELLENLÄNGE ABHÄNGIG IST

EDUARD PLŠKO

ČSAV, Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Es wird ein photoelektrischer Mehrkanal-Adapter zum Dreiprismen-Glasspektrographen ISP-51 mit der Kamera F 270 beschrieben, der namentlich für die Registrierung von Flammenspektren geeignet ist. Mit Hilfe eines Motors dreht sich die Trommel des Spektrographen, welche die Bewegung der Prismen betätigt, wobei durch einen jeden Austrittsspalt die Strahlung allmählich aus einem engen Spektralbereich in der Umgebung der entsprechenden Spektrallinie hindurchgeht. Der Verlauf des Photostroms aus den Photoelektronenvervielfachern wird von einem elektrooptischen Kymographen registriert. Die Aufnahme ermöglicht eine richtige Korrektion auf den stetigen Untergrund, der

sich mit der Wellenlänge ändert. Die gleichzeitige Registrierung der Intensität mehrerer Spektrallinien bietet die Möglichkeit, die Methode des inneren Standards zuzunutzen, was eine Erhöhung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zur Folge hat.

In die Redaktion eingelangt den 6. 7. 1962

#### LITERATÚRA

1. Herrmann R., *Z. exper. Med.* 118, 187 (1952). — 2. Pinta M., *Chim. anal.* 36, 126 (1954). — 3. Herrmann R., *Optik* 12, 189 (1955). — 4. Poluektov N. S., Kononenko L. I., Nikonova M. P., *Ž. anal. chim.* 12, 10 (1957). — 5. Herrmann R., *Plameňová fotometria*, Bratislava 1961, 123. — 6. Servigne M., *Chim. anal.* 36, 115 (1954). — 7. Vallée B. L., *Spectrochim. Acta* 6, 248 (1954); *Anal. Chem.* 26, 432 (1954). — 8. Warren R. L., VIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale, Luzern 1959, *Sborník*, str. 213. — 9. Poluektov N. S., Popova S. B., Ovčar L. A., *Ž. anal. chim.* 15, 131 (1960). — 10. Prokofjev V. K., *Spektrální analýza kovů a slitin I*, Praha 1954, 122.

Do redakcie došlo 6. 7. 1962.

*Adresa autora:*

*Inž. Eduard Plško, C. Sc., Bratislava IX, Dúbravská cesta 5.*