

На правах рукописи

ВАЩЕНКО Павел Владимирович

**МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ЛИНЕЙЧАТЫХ
СПЕКТРОВ С МАЛЫМ КОЛИЧЕСТВОМ
ОТСЧЁТОВ НА СПЕКТРАЛЬНУЮ ЛИНИЮ**

Специальность 2.2.6 – Оптические и оптико-электронные приборы и
комплексы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новосибирск
2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук (ИАиЭ СО РАН), г. Новосибирск.

Научный руководитель:

Лабусов Владимир Александрович,
доктор технических наук,
заведующий лабораторией оптических
информационных систем Института
автоматики и электрометрии СО РАН

Официальные оппоненты:

Захаров Юрий Анатольевич,
доктор технических наук, профессор
кафедры общей физики Института
физики Казанского (Приволжского)
федерального университета

Щербаков Анатолий Петрович
кандидат физико-математических
наук, старший научный сотрудник
лаборатории молекулярной
спектроскопии Института оптики
атмосферы им. В.Е.Зуева СО РАН

Ведущая организация:

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт спектроскопии Российской
академии наук (ИСАН)

Защита состоится «20» сентября 2024 года в 9 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 003.005.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН ИАиЭ СО РАН.

Автореферат разослан « » августа 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 003.005.02,
доктор физико-математических наук

Ильичев Л.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертация посвящена разработке новых методов математической обработки спектров, полученных с использованием многоэлементных детекторов излучения и предназначенных главным образом для одновременного определения широкого круга элементов Периодической системы Д.И. Менделеева методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Спектры, полученные данными методами, должны быть зарегистрированы в широком спектральном диапазоне (от 120 до 900 нм), с разрешением до 5 пм и высокой чувствительностью. Оптимизация этих взаимоисключающих факторов часто приводит к спектрам с малым количеством отсчетов, приходящихся на спектральную линию.

Процесс регистрации атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров состоит из ряда преобразований, каждое из которых вносит свои искажения. Исходное излучение с линейчатым спектром, в котором ширина и контур линий определяется условиями его возбуждения, разлагается спектральным прибором в спектр с учетом его аппаратной функции. Этот спектр регистрируется многоэлементным детектором излучения, который преобразует его в дискретный сигнал согласно шагу структуры и характеристик детектора.

Актуальность диссертации

В настоящее время методы атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии широко применяются для определения элементного состава веществ и материалов. Каждый химический элемент в спектрах излучения и поглощения имеет свои специфические линейчатые структуры (спектральные линии), позволяющие идентифицировать их в анализируемой пробе. Интенсивность в спектрах излучения (поглощательная способность в спектрах поглощения) линий зависит от количественного содержания элемента, что позволяет её использовать в качестве аналитического сигнала. Определение содержания элементов проводится с использованием градуировочных графиков зависимости аналитического сигнала от концентрации, полученных путем калибровки спектрометра по стандартным образцам с известным содержанием химических элементов.

В качестве системы регистрации спектров в настоящее время широко используются многоэлементные детекторы излучения (линейные или матричные), которые почти повсеместно заменили применяемые ранее фотопластины и ФЭУ. В данной работе основное внимание уделяется спектрам, зарегистрированным одномерными многоэлементными детекторами, или линейными детекторами. Однако почти все полученные результаты можно распространить и на спектры, зарегистрированные с использованием матричных детекторов.

Использование линейных детекторов вносит искажения в регистрируемый сигнал. Так как детектор состоит из последовательности отдельных фотоячеек,

то шаг их размещения (шаг структуры), согласно теореме Котельникова, ограничивает максимальную пространственную частоту зарегистрированного спектра. Так, например, ширина спектральных линий, зарегистрированных средством измерения интенсивностей линий – многоканальными анализаторами эмиссионных спектров МАЭС, составляет 2-5 отчётов, что делает невозможным применение классических методов разделения спектральных линий. При этом дрейф спектральных линий относительно фотоячеек, например, из-за изменения температуры спектрального прибора, приводит к погрешности измерения их интенсивности, которая может достигать нескольких процентов. Отдельной проблемой является измерение интенсивности линий на фоне непрерывного или структурированного спектрального фона.

При всем при этом системы регистрации на основе линейных детекторов позволяют получать последовательности спектров с частотой порядка 1000 спектров/с, с помощью которых возможно снижение пределов обнаружения в случае неравномерного распределения определяемого элемента в пробе. Например, анализ геологических проб методом сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом позволяет снизить пределы обнаружения благородных металлов на два порядка в сравнении с классическим методом, сделав их близкими к кларковому уровню (среднему содержанию элемента в земной коре), а также получить дополнительную информацию о распределении по размеру и минеральному составу отдельных частиц в пробе. Стоит отметить, что геологические пробы характеризуются большим разнообразием химического и минерального состава и широким диапазоном определяемых концентраций (до 6 порядков), а их спектры – большим количеством спектральных линий. Это приводит к увеличению вероятности наложений на аналитическую линию определяемого элемента линий других элементов (спектральным наложениям), что делает использование метода сложным и требовательным к обработке спектров и вычислению аналитического сигнала. Кроме того, данный метод характеризуется большим объемом зарегистрированных спектральных данных. Например, при одновременной регистрации всего спектрального диапазона на спектрометре Гранд-Поток с использованием 24 линейных детекторов БЛПП-4000 с типичными параметрами (частота 1000 спектров/с, полное время регистрации 16.5 с) объем зарегистрированных данных для измерения одной пробы составляет около 3 Гбайт. Обработка такого объема требует автоматизации процесса.

С другой стороны, использование линейных детекторов в качестве системы регистрации привело к развитию одного из самых перспективных направлений метода атомно-абсорбционной спектрометрии – одновременной многоэлементной атомно-абсорбционной спектрометрии с источником излучения непрерывного спектра и электротермическим атомизатором. Для реализации данного метода необходимо измерять зависимость быстроизменяющегося сигнала поглощения в процессе атомизации, а в качестве аналитического сигнала вычислять интегральное значение

поглощения. В силу высокой чувствительности и быстродействия линейных детекторов при таком подходе можно обеспечить одновременный многоэлементный анализ с пределами обнаружения, сравнимыми с существующим одноэлементным методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Однако атомно-абсорбционная спектрометрия характеризуется узким линейным диапазоном определения, что требует поиска новых подходов к методам вычисления аналитического сигнала.

Таким образом, использование линейных детекторов в качестве системы регистрации спектров позволяет существенно улучшить метрологические характеристики методов атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии, но увеличивает требования к методам обработки спектров и вычисления аналитического сигнала. Ввиду того, что процесс преобразования спектрометром оптического сигнала в аналитический является сложным и многоступенчатым, разработка новых методов обработки спектров и вычисления аналитического сигнала требует создания компьютерной модели процесса регистрации атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров с помощью многоэлементных детекторов излучения, где бы рассматривался каждый элемент процесса и его влияние на погрешность вычисления аналитического сигнала. Реализация такой модели с использованием современных инструментов программирования и компьютерной техники ускорит процесс разработки новых методов обработки спектров с целью повышения метрологических характеристик методов атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии. Всё это позволяет сделать вывод о том, что работа по теме диссертации является *своевременной и актуальной*.

Цели и задачи диссертации

Целью диссертации является разработка новых методов обработки атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров при малом количестве отсчетов на спектральную линию, получаемых с использованием многоэлементных детекторов излучения, и вычисления аналитического сигнала для улучшения метрологических характеристик методов атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии (снижение пределов обнаружения, увеличение диапазона определения, повышение воспроизводимости и правильности определения), а также повышения производительности анализа.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Провести обзор известных методов математической обработки атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров, а также методов вычисления аналитического сигнала;
2. Разработать компьютерную модель процесса регистрации атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров с использованием линейных детекторов излучения для оценки существующих и разрабатываемых методов обработки спектров и вычисления аналитического сигнала, а также определения оптимальных параметров спектрального прибора для решения аналитической задачи;

3. Разработать методы математической обработки последовательностей атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров во времени, которые позволят автоматизировать процесс обнаружения спектральных линий и вычисления спектрального фона;
4. Разработать методы вычисления аналитического сигнала при асимметричном контуре спектральной линии, в том числе в случае самопоглощения, «зашкаливающих» отсчетов и спектральных наложений для улучшения метрологических характеристик результатов анализа.

Все поставленные задачи ориентированы на спектры с малым количеством отсчетов, приходящихся на спектральную линию, что делает невозможным использование классических методов обработки спектров и вычисление аналитического сигнала.

Степень обоснованности результатов диссертации

Адекватность компьютерной модели процесса регистрации спектров была экспериментально проверена на множестве аналитических задач как атомно-эмиссионной, так и атомно-абсорбционной спектрометрии. Разработанные с её помощью методы математической обработки спектров и вычисления аналитического сигнала прошли многолетнюю экспериментальную проверку в программном обеспечении «Атом», входящем в состав многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС и спектрометров оптических Гранд. Подтверждено соответствие характеристик этих приборов требованиям Росстандарта при их включении в Государственный реестр средств измерений РФ, а также положительным опытом их применения в промышленности, обеспечившим получение результатов атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа на уровне современных отечественных и международных стандартов.

Научная новизна

Новыми результатами диссертации являются:

1. впервые предложена компьютерная модель процесса регистрации атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров с учетом контура спектральной линии, аппаратной функции спектрального прибора и характеристик линейного детектора излучения;
2. впервые предложен метод обнаружения спектральных линий, основанный на теоретической оценке шума в зависимости от уровня выходного сигнала и параметров детектора (зарядовая емкость и шум чтения), что позволяет автоматизировать алгоритмы обработки спектров и вычисления аналитического сигнала;
3. предложен метод вычисления спектрального фона, основанный на аппроксимации спектра с применением алгоритма Савитского-Голая, который, в отличие от известных методов, использует обратную связь, что позволяет автоматизировать процесс вычисления фона и аналитического сигнала в спектрах поглощения и, следовательно, повысить

производительность анализа, а также улучшить метрологические характеристики результатов анализа;

4. предложен метод вычисления аналитического сигнала путем аппроксимации спектральной линии функцией псевдо-Фойгта, причем, в отличие от известных методов аппроксимации, определение параметров функции происходит с помощью итерационного алгоритма с использованием линий, зарегистрированных в окрестности аппроксимируемой линии, при условии того, что контур линии определяется аппаратной функцией спектрального прибора;
5. предложен метод снижения систематической погрешности вычисления интенсивности спектральной линии с малым количеством отсчетов, возникающей вследствие её дрейфа, путём линейной интерполяции и интегрирования в диапазоне, определённом по контуру спектральной линии.

Новизна результатов подтверждена приоритетными научными публикациями и патентом РФ № 2 702 854.

Практическая ценность и реализация результатов работы

На основе разработанной компьютерной модели процесса регистрации атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров создан набор программ по математическому моделированию, которые позволяют оценить погрешность методов обработки спектров и вычисления аналитического сигнала, а также определить оптимальные параметры спектрального прибора для решения поставленной аналитической задачи.

Методы обработки спектров и вычисления аналитического сигнала, разработанные при выполнении работы, внедрены в программное обеспечение «Атом», входящее в состав многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС и спектрометров оптических Гранд, зарегистрированных в Государственном реестре средств измерений РФ. Они позволили улучшить метрологические характеристики методов атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии (снизить пределы обнаружения, увеличить диапазон определения, повысить воспроизводимость и правильность определения), а также повысить их производительность.

Основные положения, выносимые на защиту

На защиту выносятся:

1. компьютерная модель позволяет с требуемой точностью исследовать процесс регистрации, оценивать погрешность существующих и разрабатываемых методов обработки спектров и вычисления аналитического сигнала, а также определить параметры спектрального прибора оптимальные для решения поставленной аналитической задачи;
2. метод аппроксимации спектрального фона алгоритмом Савитского-Голая с обратной связью позволяет автоматизировать вычисление спектрального фона и улучшить метрологические характеристики результатов анализа;

3. метод аппроксимации линии с малым количеством отчетов и с асимметричным контуром функцией псевдо-Фойгта, параметры которой рассчитываются с использованием итерационного алгоритма, снижает погрешность вычисления аналитического сигнала в случае мешающих линий других элементов, «зашкаливающих» отсчетов и самопоглощения;
4. систематическая погрешность вычисления интенсивности спектральной линии с малым количеством отсчетов, возникающая вследствие дрейфа линии, может быть снижена путём линейной интерполяции этих отсчётов и выбора диапазона интегрирования в зависимости от формы контура спектральной линии.

Личный вклад автора

Изучение процесса регистрации спектров с использованием линейных детекторов излучения. Исследование апертурной характеристики детекторов и её влияние, как на регистрируемый спектр, так и на вычисляемый аналитический сигнал. Описание процесса регистрации спектров и разработка его компьютерной модели в виде библиотеки на языке Python. Разработка программ на языке Python по математическому моделированию, которые использовались для проверки адекватности модели регистрации спектров путем сравнения результатов моделирования и экспериментальных данных. Разработка методов обработки спектров и вычисления аналитического сигнала, в том числе оценка их погрешностей с использованием модели регистрации спектров. Создание «цифрового двойника» атомно-абсорбционного спектрометра на основе компьютерной модели процесса регистрации спектров, что позволило определить причины нелинейности градуировочного графика и оценить оптимальное разрешение спектрального прибора с точки зрения метрологических характеристик результатов анализа. Автором получен патент на изобретение способа определения содержания элементов и форм их присутствия в дисперсной пробе, а также её гранулометрического состава.

Внедрение при непосредственном участии автора разработанных методов обработки спектров и вычисления аналитического сигнала в программное обеспечение «Атом».

Апробация работы

Основные результаты работы обсуждались на конференциях: XI-XVII Международных симпозиумах «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (Новосибирск, 2011-2021 г.г.); XVI Всероссийской конференции молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям, (Красноярск, 2015 г.), II и III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием, (Краснодар, 2015 и 2019 г.г.).

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 11 научных статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 14 тезисов

докладов в материалах научных конференций и один патент на изобретение РФ (№ 2 702 854).

Исследования и разработки по теме диссертации выполнены в Институте автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск.

Структура и объем диссертации

Работа изложена на 117 страницах, иллюстрирована 45 рисунками, содержит 3 таблицы и 1 приложение. Диссертация состоит из введения, 3 глав, включая литературный обзор и выводов. Список литературы содержит 74 работы отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цель и задачи диссертации, новизна и практическая значимость полученных результатов, а также сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе, имеющей обзорный характер, показано, что использование линейных детекторов в качестве системы регистрации спектров позволяет за счет многократно увеличенного объема регистрируемых данных существенно улучшить метрологические характеристики методов атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, а также повысить их производительность. Так, например, при анализе геологических порошковых проб в сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии стал возможен одновременный многоэлементный анализ в широком диапазоне концентраций. При этом одновременная регистрация всего спектрального диапазона и высокое разрешение спектров во времени, достигаемое с помощью линейных детекторов, позволяет не только снизить пределы обнаружения, но и получить дополнительную информацию о распределении по размеру и минеральному составу отдельных частиц в пробе. В атомно-абсорбционной спектроскопии с источником излучения непрерывного спектра и электротермическим атомизатором с помощью линейных детекторов удается обеспечить одновременную регистрацию линий поглощения элементов в широком спектральном диапазоне, что даёт возможность одновременного определения их концентраций с пределами обнаружения, сравнимыми с существующими одноэлементными методами атомно-абсорбционной спектроскопии.

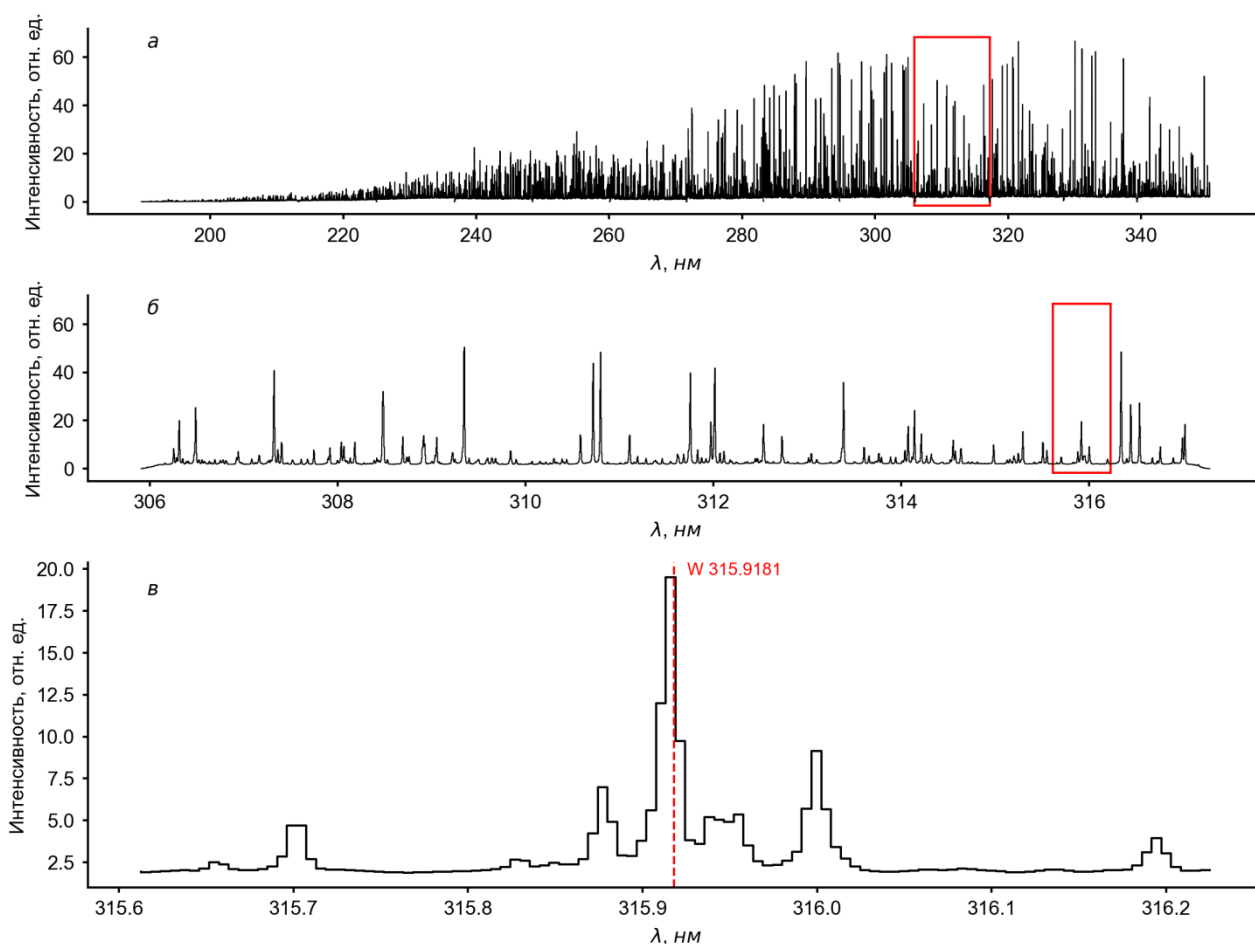


Рис. 1 Спектр вольфрама, зарегистрированный на спектральном приборе Гранд-2 (полихр. I, детектор БЛПП-2000): а – обзорный спектр (14 детекторов), б – участок спектра (один детектор), в – участок спектра в окрестности линии W 315.9181 нм (≈ 100 отсчетов)

Аналитические линии элементов Периодической системы Д.И. Менделеева в спектрах излучения и поглощения лежат в широком спектральном диапазоне от 120 до 900 нм. При этом обычно спектры настолько насыщены линиями, что для снижения вероятности их наложений требуется регистрация спектров с разрешением 5-10 пм. Кроме того, для получения низких пределов обнаружения они должны регистрироваться с высокой чувствительностью. Оптимизация этих взаимоисключающих требований приводит к спектрам с малым количеством отсчетов на спектральную линию (рис. 1), для обработки которых малопригодны известные алгоритмы. С учетом возможного многократного увеличения объема регистрируемых данных, которые могут обеспечить линейные детекторы излучения, существующие методы обработки спектров и вычисления аналитического сигнала отличаются низким уровнем автоматизации и/или высокой сложностью применения. Также для определения их параметров требуется измерение калибровочных проб и участие аналитика, что увеличивает трудоемкость и снижает производительность анализа.

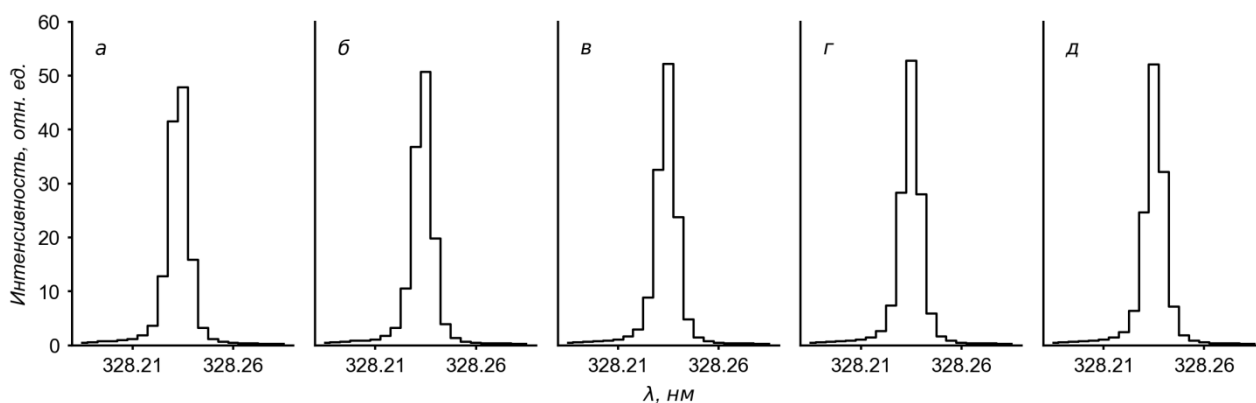


Рис. 2 Участок спектра лампы с полым катодом ЛСП6-Э (Cu, Zn) со смещением (шаг 2 мкм) спектральной линии относительно детектора БЛПП-2000

Кроме того, согласно теореме Котельникова, применение таких детекторов в случае малого количества отсчетов на спектральную линию приводит к потере информации о пространственных частотах зарегистрированного изображения со значениями выше, чем $1/2d$, где d – шаг структуры детектора. С практической точки зрения это приводит к искажению формы спектральной линии в зависимости от положения линии относительно фотоячеек детектора (рис. 2).

Процесс регистрации атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров состоит из ряда преобразований, каждое из которых вносит свои искажения. Исходное излучение с линейчатым спектром, в котором ширина и контур линий определяется условиями его возбуждения, разлагается спектральным прибором в спектр с учетом его аппаратной функции. В свою очередь спектр регистрируется линейным детектором излучения, который преобразует его в дискретный сигнал согласно шагу структуры и характеристик детектора. Однако этот процесс, на взгляд автора, изучен недостаточно хорошо. Например, не найдено информации о влиянии апертурной характеристики фотоячейки¹ на регистрируемый спектр, что особенно важно при малом количестве отсчетов на спектральную линию.

Вторая глава диссертации посвящена исследованию процесса регистрации атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров линейными детекторами излучения и разработке его компьютерной модели, а также методов обработки спектров и вычисления аналитического сигнала. Модель реализована в виде библиотеки и программы моделирования на языке Python.

Путем регистрации набора спектров с разным положением линейчатого спектра излучения относительно фотоячеек детектора БЛПП-2000 (рис. 2) и БЛПП-4000, имеющими шаг структуры 14 мкм и 7 мкм соответственно, показано, что на ширину спектральной линии в зарегистрированном спектре влияет не только шаг структуры линейного детектора, но и апертурная характеристика фотоячеек, что приводит к ухудшению разрешения спектрального прибора.

¹ Апертурная характеристика фотоячейки – зависимость регистрируемого фотоячейкой сигнала от положения точечного (много меньше размеров фотоячейки) светового пятна на её поверхности.

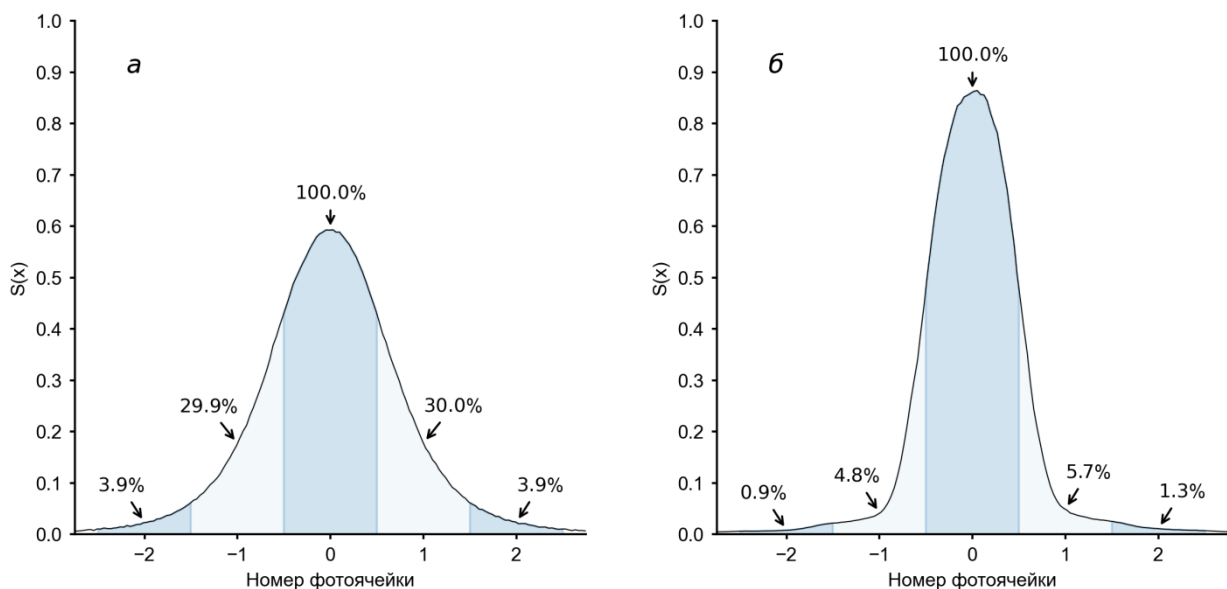


Рис. 3 Апертурная характеристика фотоячейки на длине волны $\lambda = 405$ нм:
а – БЛПП-2000, б – БЛПП-4000

Исследована апертурная характеристика детекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 на длине волны 405 нм (рис. 3). Коэффициент взаимного влияния фотоячеек детектора БЛПП-2000 составляет 30 %, а БЛПП-4000 – 5 %.

Используя зарегистрированный набор спектров, каждый из которых смещён относительно предыдущего на доли шага расположения фотоячеек, и измеренную апертурную характеристику фотоячейки, предложен метод восстановления оптического спектра на фоточувствительной поверхности линейного детектора, аналогичный алгебраическим подходам, применяемым в реконструктивной томографии. Восстановленный спектр имеет лучшее разрешение и большее количество отсчетов на спектральную линию, что позволяет использовать известные методы разделения линий для снижения погрешности измерения их интенсивностей. Однако предложенный метод применим только к стабильным во времени источникам излучения, что сильно ограничивает его практическое использование. Также применение его в широком спектральном диапазоне (120-900 нм) потребует измерения апертурной характеристики детектора во всём этом диапазоне.

Опыт, полученный во время изучения влияния характеристик линейного детектора на регистрируемый спектр, использовался при создании компьютерной модели, описывающей процесс регистрации, в основе которого лежит широко известная сверточная модель пространственного распределения излучения $I(\lambda)$ в плоскости регистрации спектрального прибора и контура аппаратной функции оптической части спектрального прибора $F(\lambda)$ для получения интенсивности излучения от длины волны λ на поверхности детектора:

$$I^F(\lambda) = \int I(\lambda')F(\lambda - \lambda') d\lambda' \quad (1)$$

Спектр излучения I^k , зарегистрированный линейным детектором, можно представить в виде интеграла произведения $I^F(x)$ и апертурной характеристики фотоячейки $S(x)$:

$$I^k = \int_{-\infty}^{+\infty} I^F(x)S(x - x^k) dx \quad (2)$$

а выходной сигнал линейного детектора U^k в виде:

$$U^k = U_b + \tau(i_d + \gamma(\lambda)I^k) + \xi^k$$

где k – номер фотоячейки, x - координата вдоль плоскости регистрации (мкм), связанная с λ функцией калибровки прибора по длине волны, x^k – координата центра фотоячейки (мкм), U_b – сигнал напряжения смещения АЦП, τ – время экспозиции (мс), i_d – темновой ток (e^- /мс), $\gamma(\lambda)$ – коэффициент ослабления сигнала, определяемый спектральной чувствительностью (квантовой эффективностью) и геометрическими размерами фотоячейки, $\xi^k \sim \mathcal{N}(0, \sigma^2)$ – шум сигнала.

При этом измерение характеристик аппаратной функции спектрального прибора $F(\lambda)$ является сложной задачей. К тому же, как было показано выше, апертурная характеристика фотоячейки $S(x)$ не является прямоугольной. Однако, в случае, если ширина спектральной линии много меньше ширины контура аппаратной функции, контур спектральной линии в зарегистрированном спектре определяется сверткой аппаратной функции спектрального прибора $F(\lambda)$ и апертурной характеристики фотоячейки $S(x)$:

$$F^S(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x')S(x - x') dx' \quad (3)$$

Иначе говоря, каждую линию зарегистрированного спектра можно считать проекцией аппаратной функции спектрального прибора со случайным положением относительно фотоячеек детектора. Следовательно, в этом случае формулы (1) и (2) можно упростить, записав их в виде:

$$I^F(\lambda) = \int \delta(\lambda' - \lambda_0)F^S(\lambda - \lambda') d\lambda' = F^S(\lambda - \lambda_0)$$

$$I^k = \int_{x^k-d/2}^{x^k+d/2} F^S(x - x_0)S^R(x - x^k) dx$$

где d – шаг структуры детектора (ширина фотоячейки, мкм), $S^R(x)$ – прямоугольная апертурная характеристика, ширина которой равна шагу структуры d .

Контур аппаратной функции $F^S(x)$ предложено аппроксимировать функцией псевдо-Фойгта, свернутый с прямоугольной апертурной характеристикой $S^R(x)$, ширина которых равна шагу структуры d (ширине фотоячейки, мкм):

$$F^S(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x')S^R(x - x') dx'$$

$$f(x) = r \cdot l(x) + (1 - r) \cdot g(x) \quad (4)$$

$$g(x) = \frac{2}{w(x)} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-4 \ln 2 \frac{(x-x_0)^2}{w(x)^2}}$$

$$l(x) = \frac{2/\pi \cdot w(x)}{1 + 4(x - x_0)^2/w(x)^2}$$

$$w(x) = \frac{2w_0}{1 + e^{a(x-x_0)}}$$

$$S^R(x) = \begin{cases} 1/d, & x \in [-d/2; +d/2] \\ 0, & \text{иначе} \end{cases}$$

где x_0 - положение центра контура, $g(x)$ - функция контура Гаусса, $l(x)$ - функция контура Лоренца, $w(x)$ - функция ширины, отвечающая также за асимметрию контура, w_0 - ширина (мкм), a - асимметрия, r - доля контура Лоренца. Для расчета параметров контура $f(x)$ разработан итерационный алгоритм использующий множество линий, найденных в зарегистрированном спектре. Данное приближение существенно снижает время расчета модели без потери точности, но стоит напомнить, что оно корректно только в узком спектральном диапазоне, в котором разброс ширины линий $\Delta\lambda_V$ разных элементов меньше ширины аппаратной функции спектрального прибора. Этому условию удовлетворяют спектры, получаемые с помощью современных атомно-эмиссионных спектральных приборов (например, Гранд-2) с большинством источников возбуждения спектров, кроме лазерных импульсных источников. Обычно контур спектральной линии рассчитывается отдельно для каждого линейного детектора, которых, например, в спектральном приборе Гранд-2 используется 28 штук.

Оставаясь в этом приближении, предложен метод вычисления аналитического сигнала путем аппроксимации спектральной линии контуром аппаратной функции $F^S(x)$, и проведена оценка погрешности вычисления с использованием модели процесса регистрации. Однако в случае отсутствия близлежащих мешающих линий, самопоглощения и «зашкаленных» отсчетов использование этого метода нецелесообразно в сравнении с линейным способом интерполяции с интегрированием. Так, выбор оптимального диапазона интегрирования в последнем случае, зависящего от формы контура спектральной линии, позволяет в разы снизить систематическую погрешность вычисления. Например, для спектров, зарегистрированных на спектральном приборе Гранд-2 (полихр. I), в качестве оптимального диапазона интегрирования следует выбирать 1.6 и 2.7 отсчетов при использовании детекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 соответственно (рис. 4), что позволит снизить относительную среднеквадратическую погрешность (ОСКО) вычисления интенсивности спектральной линии до уровня менее 0.3 %.

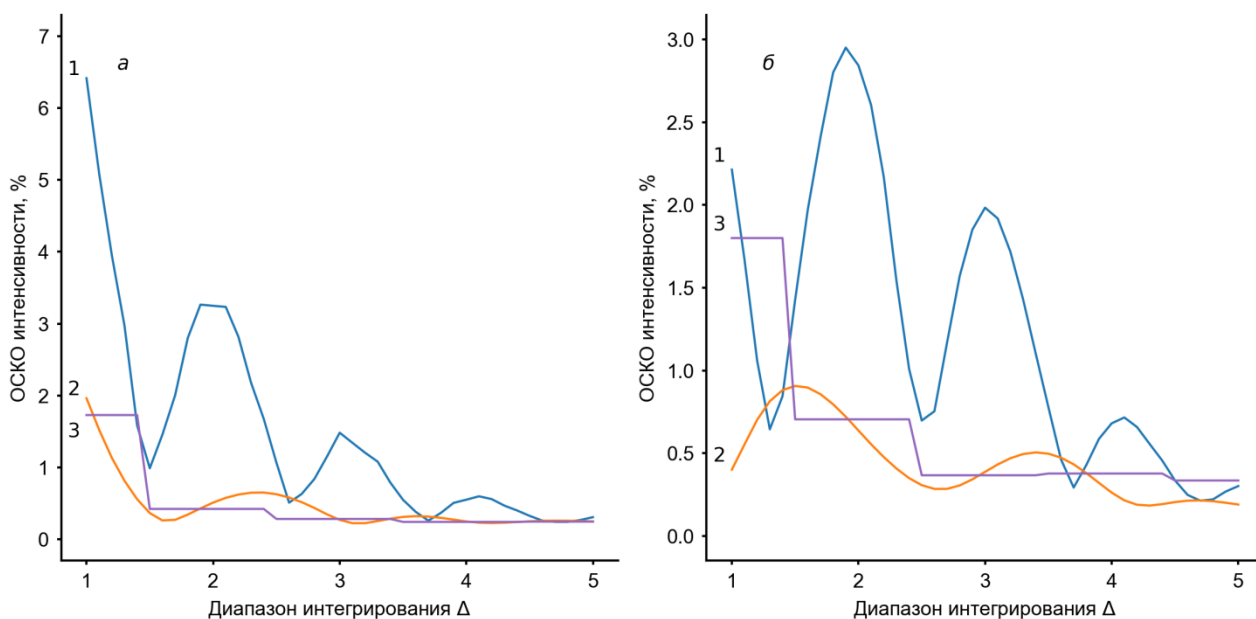


Рис. 4 Зависимость ОСКО интенсивности спектральной линии от области интегрирования Δ для линеек: *a* – БЛПП-2000, *б* – БЛПП-4000 (1 – интегрирование со ступенчатым способом интерполяции, 2 – интегрирование с линейным способом интерполяции, 3 – аппроксимация контуром)

Впервые предложен метод обнаружения спектральных линий в зарегистрированных атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектрах, основанный на теоретической оценке шума в зависимости от уровня выходного сигнала и параметров детектора (шум чтения, зарядовая ёмкость), что позволило автоматизировать обработку зарегистрированных спектров и вычисления аналитического сигнала.

В третьей главе рассмотрено применение разработанной модели процесса регистрации, методов обработки спектров и вычисления аналитического сигнала в атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым источником возбуждения и вводом дисперсной пробы методом просыпки-вдувания, а также атомно-абсорбционной спектрометрии с источником излучения непрерывного спектра и электротермическим атомизатором.

Атомно-эмиссионные спектры характеризуются большим количеством спектральных линий из-за чего существует высокая вероятность спектральных наложений на аналитическую линию химических элементов других (неопределяемых) элементов. Для решения этой задачи предложен метод математического разделения спектральных наложений с использованием контура аппаратной функции $F^S(x)$, параметры которого могут быть вычислены по зарегистрированному спектру. Так, например, становится возможным измерение интенсивности аналитической линии при расстоянии между ней и мешающей линией до 0.5 отсчета с погрешностью 5%. При этом эту погрешность можно оценить с использованием модели регистрации.

Если аналитический сигнал регистрируется в широком диапазоне концентраций, то при больших концентрациях определяемых элементов существует вероятность «зашкаливания» отсчетов выходного сигнала детектора, приходящихся на центр аналитических линий этих элементов. В

этом случае оценка аналитического сигнала является смещенной и определяемая концентрация элемента занижается. Предложен метод вычисления аналитического сигнала в случае регистрации спектра при использовании спектральной линии с «зашкаленными» отсчетами путем её аппроксимации зарегистрированной спектральной линии аппаратной функцией $F^S(x)$. Этот метод позволил значительно расширить верхнюю границу линейного диапазона градуировочного графика. Например, для линии Cu 216.5096 нм диапазон определения был увеличен на 2 порядка при систематической погрешности менее 10 %.

В случае самопоглощения предложена модифицированная функция псевдо-Фойгта в которой, по аналогии с законом Бугера-Ламберта, был добавлен множитель, описывающий самопоглощение:

$$f(x, \alpha, \sigma_\alpha) = F^S(x) \cdot 10^{-f_\alpha(x, \alpha, \sigma_\alpha)} \quad (5)$$

$$f_\alpha(x, \alpha, \sigma_\alpha) = \alpha \frac{\sigma_\alpha}{1 + (x - x_0)^2 / \sigma_\alpha^2} \quad (6)$$

где x_0 – положение спектральной линии (мкм), $F^S(x)$ – контур аппаратной функции (3), α – коэффициент самопоглощения, σ_α – ширина контура самопоглощения. Вычисление аналитического сигнала путём аппроксимации контура линии модифицированной функцией псевдо-Фойгта значительно увеличило рабочий диапазон градуировочных графиков линий Cu 327.3954 нм, Cu 324.7532 нм, Pb 287.3311 нм, Ni 305.0818 нм и Mo 313.2594 нм, полученных по СО горных пород, руд и песчаников, например, для линии Cu 327.3954 нм на 4 порядка.

На основе компьютерной модели разработана программа моделирования процесса регистрации спектров и вычисления аналитического сигнала в атомно-абсорбционном спектрометре с источником излучения непрерывного спектра и электротермическим атомизатором, учитывающая параметры линии поглощения и аппаратной функции спектрального прибора, интенсивность источника излучения, уровень рассеянного в приборе излучения и другие факторы. Путем проведения моделирования установлено влияние параметров спектрометра (неселективного поглощения, уровня рассеяния, аппаратной функции и разрешения спектрального прибора (рис. 5), апертурной характеристики детектора) на метрологические характеристики результатов анализа (предел обнаружения, диапазон определения, воспроизводимость и правильность определения). Установлено, что пределы обнаружения элементов в атомно-абсорбционном спектрометре с источником излучения непрерывного спектра обратно пропорциональны корню квадратному из количества зарегистрированных линейными детекторами фотонов за время экспозиции; неселективное поглощение, снижая количество таких фотонов, может существенно повысить пределы обнаружения элементов. Показано, что нелинейность градуировочного графика определяется в первую очередь отношением ширины аппаратной функции спектрального прибора и линии поглощения. Вклад рассеяния внутри спектрального прибора на нелинейность вторичен. Влияние апертурной характеристики линеек фотодетекторов на аналитический сигнал не существенно.

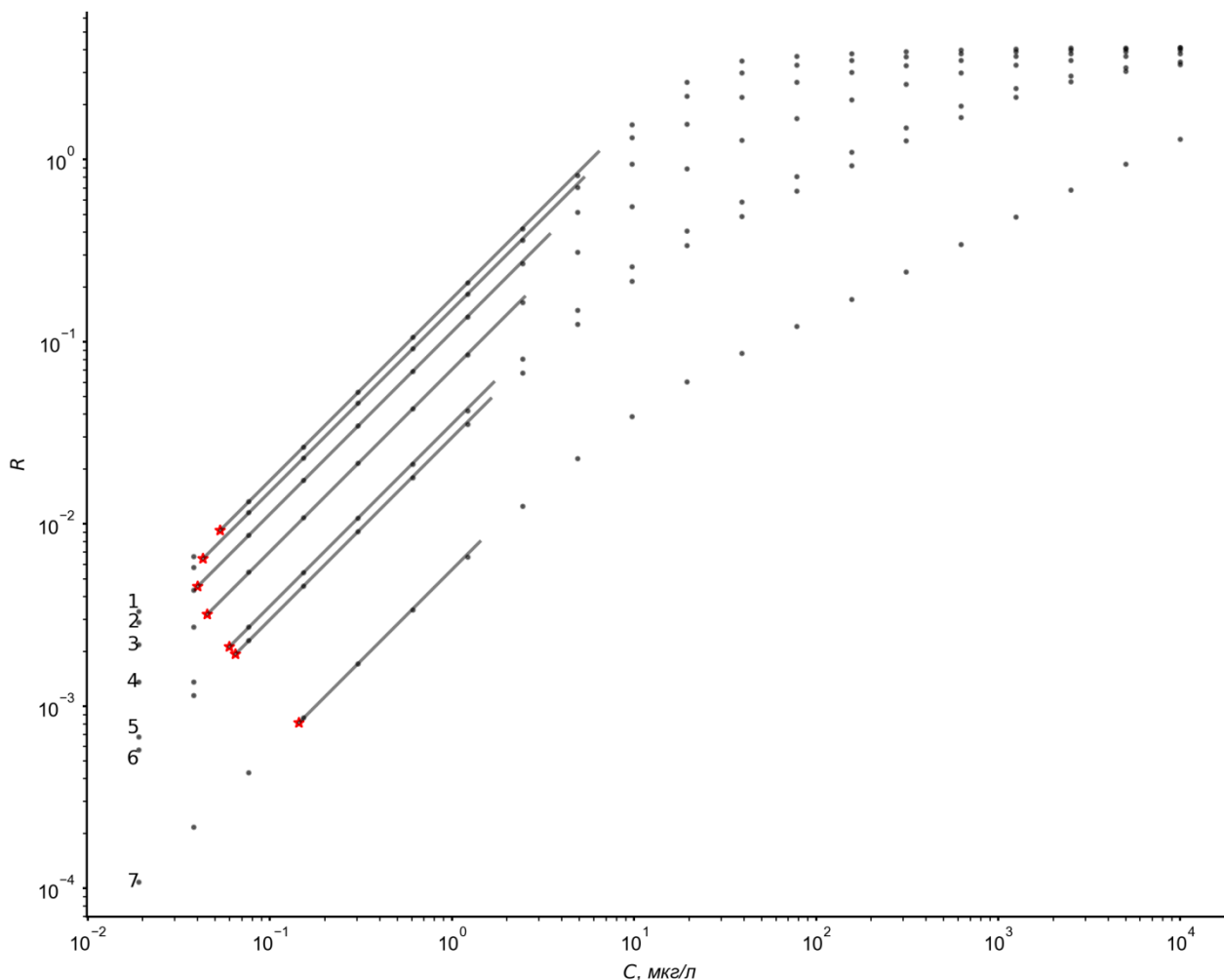


Рис. 5 Моделирование градуировочных графиков при разном разрешении спектрального прибора и одном уровне интенсивности источника излучения $I_0(\lambda)$: 1 – 0.9 нм, 2 – 1.8 нм, 3 – 3.6 нм, 4 – 7.25 нм, 5 – 16.4 нм, 6 – 19.8 нм, 7 – 112 нм

Предложен метод обработки атомно-абсорбционных спектров для вычисления спектрального фона (неселективного поглощения). Метод основан на аппроксимации спектра с применением алгоритма Савитского-Голая, в котором, в отличие от известных методов, используется обратная связь, что позволяет автоматизировать процесс вычисления фона и аналитического сигнала в спектрах поглощения и, следовательно, повысить экспрессность проведения анализа, а также улучшить метрологические характеристики результатов анализа. На рис. 6 показаны этапы работы алгоритма: спектральный фон (рис. 6, а), образованный неселективным поглощением, вычислен после поиска и исключения спектральных линий (рис. 6, б). Видно, что после коррекции неселективного поглощения фоновый уровень образует шумовую дорожку около нуля (рис. 6, в). Так, например, при определении Cu 324.7532 нм была улучшена воспроизводимость в 3 раза, правильность в 1.5 раза, снижены пределы обнаружения в 2.6 раза.

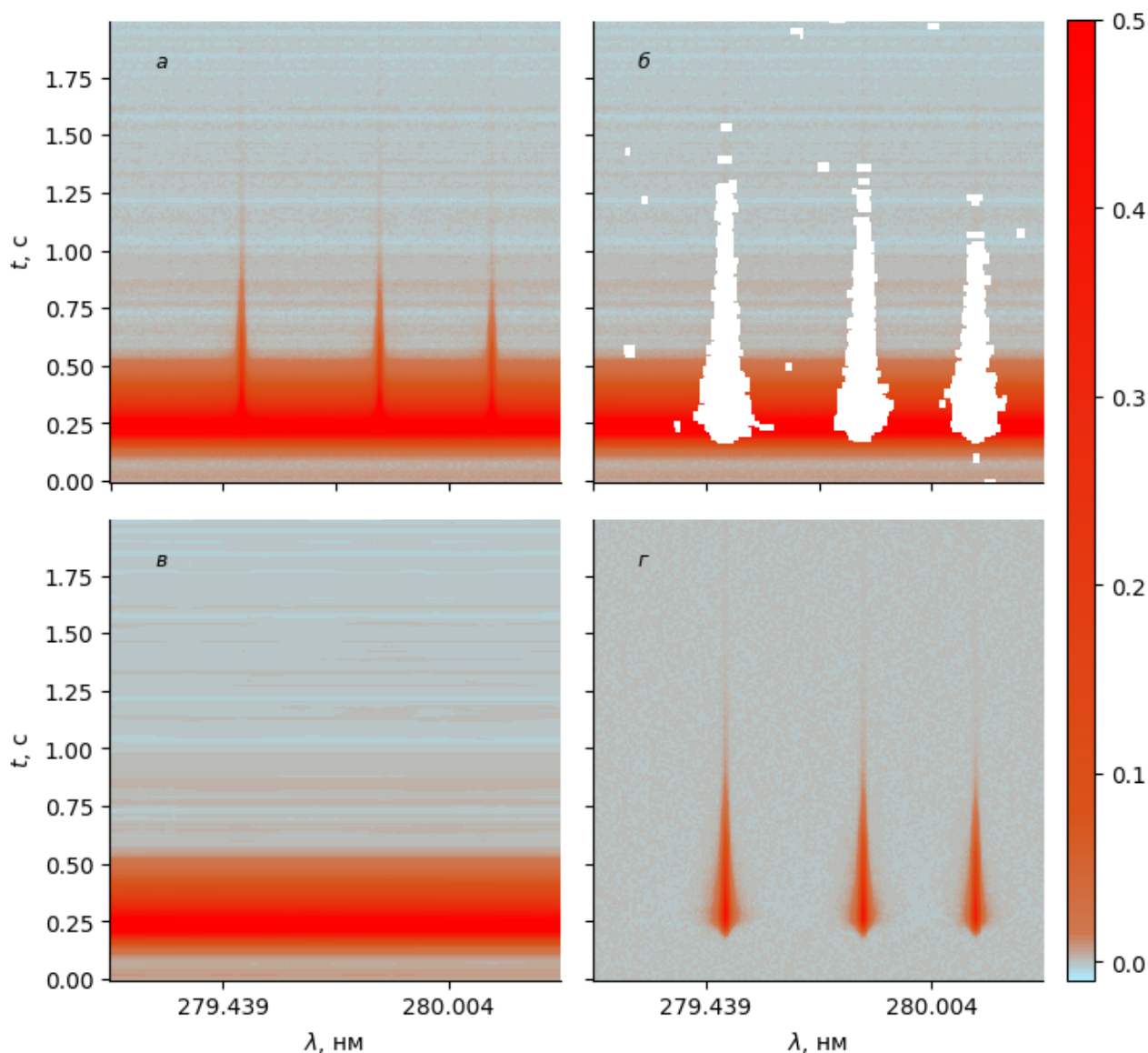


Рис. 6 Коррекция неселективного поглощения: а – зарегистрированный спектр поглощения, б – маскированные линии, в – вычисленное неселективное поглощение, г – результат коррекции

В заключении сформулированы следующие основные результаты диссертации:

1. Проведен обзор известных методов математической обработки атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров, а также методов вычисления аналитического сигнала. Показано, что существующие методы разрабатывались, как правило, с учетом большего количества отсчетов на спектральную линию, а их использование в случае малого количества отсчетов затруднительно. Таким образом, возникает необходимость исследования процесса регистрации атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров с использованием линейных детекторов излучения, создания его компьютерной модели, а также, на основании полученных знаний, разработки новых методов обработки спектров и вычисления аналитического сигнала;

2. Исследован процесс регистрации спектров линейными детекторами, в том числе влияние их апертурных характеристик, которые были определены экспериментально на длине волны 405 нм для детекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 (коэффициент взаимного влияния фотоячеек составляет 30 и 5 %, соответственно). Предложен алгебраический метод решения обратной задачи для восстановления распределения интенсивности излучения на поверхности линейного детектора по набору зарегистрированных спектров, отличающихся положением относительно фотоячеек детектора. Восстановленный спектр имеет лучшее разрешение и большее количество отсчетов на спектральную линию, что позволяет использовать известные методы разделения линий для снижения погрешности измерения их интенсивностей. Однако предложенный метод применим только к стабильным во времени источникам излучения, что сильно ограничивает его практическое применение;
3. Разработана компьютерная модель процесса регистрации спектров с учетом контура спектральной линии, аппаратной функции спектрального прибора и характеристик линейного детектора излучения, которая позволяет с достаточной точностью исследовать процесс регистрации, предсказать результаты работы алгоритмов обработки спектров и вычисления аналитического сигнала, а также определить параметры спектрального прибора оптимальные для решения поставленной аналитической задачи. Адекватность предложенной модели проверена на множестве аналитических задач как атомно-эмиссионной, так и атомно-абсорбционной спектроскопии;
4. Предложен метод обнаружения спектральных линий в зарегистрированных атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектрах, основанный на теоретической оценке шума в зависимости от выходного сигнала и параметров фотоячейки (шум чтения, зарядовая ёмкость), который позволяет автоматизировать методы обработки спектров и вычисления аналитического сигнала;
5. Предложен метод вычисления спектрального фона, основанный на аппроксимации спектра с применением алгоритма Савитского-Голая, который, в отличие от известных методов, использует обратную связь. Метод позволил автоматизировать процесс вычисления фона и аналитического сигнала в спектрах поглощения и, следовательно, повысить экспрессность проведения анализа. Кроме этого он улучшил метрологические характеристики результатов анализа;
6. Предложен метод вычисления аналитического сигнала при малом количестве отсчетов на спектральную линию и её асимметричном контуре путем аппроксимации линии функцией псевдо-Фойгта, параметры которой определяются автоматически по зарегистрированному спектру. Показано значительное снижение погрешности вычисления аналитического сигнала и увеличение диапазона определения в случае мешающих линий других элементов, «зашкаленных» отсчетов и самопоглощения. Так, например, в случае «зашкаленных» отсчетов линейный диапазон градуировочного

графика линии меди был увеличен на 2 порядка, а в случае самопоглощения диапазон определяемых концентраций меди в стандартных образцах горных пород, руд и песчаников был увеличен на 4 порядка;

7. Исследовано влияние дрейфа спектральной линии с малым количеством отсчетов на систематическую погрешность вычисления её интенсивности (аналитического сигнала). Показано, что такая погрешность может быть существенно снижена путём линейной интерполяции и выбора диапазона интегрирования в зависимости от формы контура спектральной линии. Так, для линейных детекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 систематическая погрешность вычисления аналитического сигнала, возникающая за счёт дрейфа спектральной линии, была снижена до величины менее 0.3 %.

При выполнении диссертации решена **важная научно-техническая задача** создания «цифрового двойника» спектрального прибора в виде компьютерной модели процесса регистрации атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров с учетом контура спектральной линии, аппаратной функции спектрального прибора и характеристик линейного детектора излучения. Модель позволяет оценить погрешность методов математической обработки спектров и вычисления аналитического сигнала, кроме этого определить оптимальные параметры спектрального прибора для решения конкретной аналитической задачи.

Автор выражает благодарность своим коллегам – Бабину С.А., Болдовой С.С., Борисову А.В., Дзюбе А.А., Колосову Н.А., Неклюдову О.А., Паку А.С., Панкратову С.В., Семёнову З.В. Шиманскому Р.В. и научному руководителю Лабусову В.А. – за плодотворную совместную работу, а также профессору Твердохлебу П.Е. – за полезные обсуждения цели, задач и научных результатов диссертации.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации

1. **Ващенко П.В.**, Лабусов В.А., Лихачев А.В. Восстановление распределения интенсивности излучения на поверхности многоэлементного твердотельного детектора // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **2012**. Т. 78, № 1-II. С. 94-95
2. Панкратов С.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., **Ващенко П.В.** Автоматическая градуировка спектрометров с анализаторами МАЭС по длинам волн (профилирование) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **2015**. Т. 81, № 1-II. С. 128-134.
3. Семёнов З.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., **Ващенко П.В.** Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **2015**. Т. 81, № 1-II. С. 135-142.

4. **Ващенко П.В.**, Болдова С.С., Лабусов В.А. Алгоритм обработки последовательностей атомно абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **2015**. Т. 81, № 1-II. С. 153-157.
5. Семёнов З.В., **Ващенко П.В.**, Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Болдова С.С. Алгоритм расчёта формы фона в последовательности атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **2017**. Т. 83, № 1-II. С. 129-132.
6. Лабусов В.А., Болдова С.С., Селюнин Д.О., Скоробогатов Д.Н., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Бокк Д.Н., Семенов З.В., Неклюдов О.А., **Ващенко П.В.** Атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения для одновременного многоэлементного анализа // Аналитика и контроль. **2018**. Т. 22, № 4. С. 451-457. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2018.22.4.003>
7. V.A. Labusov, S.S. Boldova, D.O. Selyunin, Z.V. Semenov, **P.V. Vashchenko**, S.A. Babin «High-resolution continuum-source electrothermal atomic absorption spectrometer for simultaneous multi-element determination in the spectral range of 190–780 nm» // J. Anal. At. Spectrom., **2019**, 34, 1005-1010. <https://doi.org/10.1039/c8ja00432c>
8. **Ващенко П.В.**, Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Борисов А.В. Расширение диапазона определяемых содержаний элементов за счет использования линий с самопоглощением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **2019**. Т. 85. № 1-2. С. 112-116. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-112-116>
9. **Ващенко П.В.**, Лабусов В.А. Измерение интенсивности спектральных линий по дискретным отсчётам линейчатого спектра // Аналитика и контроль. **2021**. Т. 25, № 4. С. 350-357. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.012>
10. **Ващенко П.В.**, Лабусов В.А., Шиманский Р.В. Апертурные характеристики линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 // «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». **2022**. Том 88. № 1. ч. II. С. 22-26. DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-22-26>
11. **Ващенко П.В.**, Болдова С.С., Колосов Н.А., Лабусов В.А. Моделирование атомно-абсорбционного спектрометра с источником излучения непрерывного спектра // Аналитика и контроль. **2023**. Т. 27, № 3. С. 168-179. DOI: [10.15826/analitika.2023.27.3.005](https://doi.org/10.15826/analitika.2023.27.3.005)
12. Пат. 2702854 Рос. Федерация. Способ определения содержания элементов и форм их присутствия в дисперсной пробе и её гранулометрического состава / **П.В. Ващенко**, В.Г. Гаранин, А.А. Дзюба, В.А. Лабусов, О.В. Пелипасов; № 2019108939; заявл. 27.03.2019; опубл. 11.10.2019 Бюл. № 29. 19 с.