

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
«ИНСТИТУТ АВТОМАТИКИ И ЭЛЕКТРОМЕТРИИ»
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н. В.А. Лабусов

Новосибирск – 2024

Оглавление

Введение	5
Актуальность диссертации.....	5
Цели и задачи диссертации	8
Степень обоснованности результатов диссертации	10
Научная новизна.....	10
Практическая ценность и реализация результатов работы.....	11
Основные положения, выносимые на защиту.....	12
Личный вклад автора	12
Апробация работы.....	13
Публикации.....	13
Структура и объем диссертации	14
Глава 1. Состояние исследований и разработок в области обработки атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров	15
1.1 Оптическая атомная спектрометрия	16
Атомно-эмиссионная спектрометрия.....	16
Атомно-абсорбционная спектрометрия.....	17
Спектральная линия.....	17
1.2 Системы возбуждения излучения и атомизации	22
Дуговой источник возбуждения в атомно-эмиссионной спектрометрии .	22
Источник непрерывного спектра и электротермический атомизатор в атомно-абсорбционной спектрометрии	23
1.3 Системы разложения излучения в спектр (спектральные приборы).....	23
1.4 Системы регистрации спектров на основе многоэлементных детекторов излучения.....	26
Выходной сигнал линейного детектора.....	29

Шум выходного сигнала линейного детектора.....	30
Вычисление параметров линейного детектора	31
Апертурные характеристики фотоячейки.....	33
1.5 Аналитический сигнал.....	34
Коррекция спектрального фона	35
Коррекция спектральных наложений.....	38
Вычисление положения аналитического сигнала.....	39
Вычисление величины аналитического сигнала.....	39
1.6 Метрологические характеристики	40
1.7 Выводы.....	42
Глава 2. Разработка компьютерной модели процесса регистрации	45
2.1 Форма контура спектральной линии.....	46
2.2 Апертурные характеристики фотоячеек.....	48
2.3 Восстановление распределения интенсивности излучения в плоскости регистрации.....	51
2.4 Аппаратная функция спектрального прибора.....	53
2.5 Компьютерная модель процесса регистрации излучения (спектров)....	56
2.6 Вычисление аналитического сигнала	58
Интегрирование спектральной линии (с линейной интерполяцией).....	58
Аппроксимация спектральной линии контуром аппаратной функции.....	60
Оценка погрешности вычисления аналитического сигнала	60
2.7 Обнаружение спектральных линий.....	66
2.8 Выводы.....	68
Глава 3. Применение компьютерной модели в практике атомно- эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа	71

3.1 Атомно-эмиссионный спектрометр с дуговым возбуждением и вводом дисперсной пробы методом просыпки-вдувания.....	71
Вычисление аналитического сигнала в случае спектральных наложений	72
Вычисление аналитического сигнала в случае «зашкаливания» отсчетов детектора	75
Вычисление аналитического сигнала в случае самопоглощения спектральной линии	77
3.2 Атомно-абсорбционный спектрометр с источником непрерывного спектра и электротермическим атомизатором	84
Компьютерная модель процесса регистрации атомно-абсорбционных спектров.....	85
Определение оптимальных параметров спектрального прибора.....	91
Обработка атомно-абсорбционных спектров (коррекция неселективного поглощения).....	98
3.3 Выводы.....	101
Результаты диссертации	103
Благодарности.....	106
Список принятых сокращений.....	106
Литература	107
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Патент и акты о внедрении.....	113

Введение

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 спектрометрии.

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 спектрометрии 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 отсчетов 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.

Глава 1. Состояние исследований и разработок в области обработки атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров

Определение в исследуемом веществе содержания элементов Периодической системы Д.И. Менделеева происходит путем вычисления физического параметра - так называемого **аналитического сигнала**. В случае физических методов химического анализа, а именно атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, в качестве аналитического сигнала используют интенсивность излучения или поглощательную способность спектральной линии, соответственно.

Для проведения анализа в исследуемом веществе отбирается аналитическая навеска (**проба**) по определенным правилам пробоотбора, которая должна удовлетворять основному требованию – иметь представительность [1]. Далее проба помещается в спектрометр (устройство, состоящее из целого набора систем: возбуждения, диспергирования, регистрации, обработки и вычисления) на выходе которого, в соответствии с выбранной методикой, получается результат анализа.

Представленные методы могут решать задачи как обнаружения химических элементов в исследуемом веществе (**качественный анализ**), так и **количественного** определения концентраций их содержания. В последнем случае для атомно-эмиссионной спектрометрии аналитический сигнал функционально связан с концентрацией исследуемого элемента посредством эмпирического уравнения Ломакина-Шайбе [2]:

$$I = aC^b, \quad (1.1)$$

где I – интенсивность линии, C – концентрация вещества, a – константа, характеризующая условия возбуждения и испарения пробы, b – коэффициент самопоглощения, определяемый концентрацией вещества в пробе. В случае низких содержаний элемента в пробе коэффициент b является константой (как

правило, $b = 1$) и градуировочный график имеет линейную форму. Но с ростом концентрации возникает самопоглощение ($b < 1$).

При логарифмировании уравнение (1.1) принимает вид линейной зависимости:

$$\log_{10} I = \log_{10} a + b \log_{10} C, \quad (1.2)$$

по которой определяют параметры a и b , путем измерения проб с известным содержанием, так называемых **стандартных образцов (СО)**. Стандартные образцы должны обладать химическим сходством с анализируемыми пробами, а концентрации элементов, входящие в их состав, определяют другими методами, погрешность определения которых значительно ниже, чем требуемая при выполнении данного вида анализа. Таким образом, проводят **калибровку спектрометра по концентрации**. Полученный график зависимости логарифма аналитического сигнала от логарифма концентрации химического элемента принято называть **градуировочным**. Отметим, что пробы, содержащие все компоненты, за исключением определяемых элементов, называются **холостыми пробами**.

1.1 Оптическая атомная спектрометрия

Атомно-эмиссионная спектрометрия

В атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) анализируемая проба вводится в систему возбуждения излучения, где вещество нагревается, испаряется, атомизируется, и свободные атомы, переходят в возбужденное состояние. Возвращаясь в основное состояние, атом испускает избыток энергии в виде кванта света на характерных для элемента длинах волн. Форма и параметры контура спектральной линии определяются химическим элементом и характеристиками источника возбуждения спектра. Испущенное излучение с линейчатым спектром попадает в диспергирующую систему, где разлагается в спектр с учетом параметров системы (дисперсии, аппаратной функции и коэффициента пропускания спектрального прибора), а далее регистрируется

многоэлементным детектором. Детектор преобразует излучение в дискретный выходной сигнал с учетом шага структуры детектора и характеристик фотоячеек (квантовой эффективности или спектральной чувствительности, геометрических размеров, апертурной характеристики). При этом выходной сигнал детектора состоит из сигнала, генерированного излучением (**спектр излучения**), темнового сигнала, а также шумов системы регистрации.

После регистрации спектра излучения анализируемой пробы следуют этапы его обработки и вычисления аналитического сигнала, согласно выбранной методике измерения.

Атомно-абсорбционная спектрометрия

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) имеет несколько существенных отличий. В этом методе используют стабильный во времени источник излучения с линейчатым [3] или непрерывным спектром [4]. Анализируемая проба помещается в атомизатор, например, пламенный [5] или электротермический [6], расположенный между источником излучения и диспергирующей системой, где далее она нагревается, атомизируется и свободные атомы вещества поглощают излучение источника на резонансных длинах волн. **Сигнал поглощения** рассчитывается по формуле:

$$A(\lambda) = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$$

где $I_0(\lambda)$ – спектр источника излучения, $I(\lambda)$ – спектр прошедшего сквозь атомный пар излучения. Далее, аналогично атомно-эмиссионному анализу, следует этапы обработки сигнала поглощения и вычисления аналитического сигнала.

Спектральная линия

На этапе атомизации свободные атомы химических элементов излучают или поглощают (в случае ААС) линейчатый спектр с линиями на резонансных длинах волн, соответствующих этому элементу. Контур спектральной линии

определяется несколькими процессами, происходящими в плазме системы возбуждения излучения.

Естественное уширение. Типичное время жизни атома в возбужденном состоянии τ составляет около 10^{-8} с [2], что, в соответствии с принципом неопределенности, приводит к естественному уширению спектральной линии с шириной контура [7]:

$$\Delta\lambda_N = \frac{\lambda_0^2}{c} \frac{1}{2\pi\tau},$$

где λ_0 – резонансная длина волны (нм), c – скорость света.

Таким образом, в средней части спектрального диапазона величина естественного уширения имеет порядок около 0.1 пм, что в большинстве аналитических задач пренебрежительно мало в сравнение с уширениями, рассмотренными ниже.

Доплеровское уширение. Так как частицы в плазме источника излучения находятся в беспорядочном тепловом движении, то существует распределение по скоростям атомов, в том числе и находящихся в возбужденном состоянии, которое приводит к уширению спектральной линии, обусловленной эффектом Доплера. Распределение интенсивности, обусловленное доплеровским уширением, описывается контуром Гаусса $G(\lambda)$. Его ширина может быть рассчитана по формуле [2]:

$$\Delta\lambda_D = 7.2 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{T/A},$$

где λ_0 – резонансная длина волны (нм), T – температура плазмы (К), A – атомный вес.

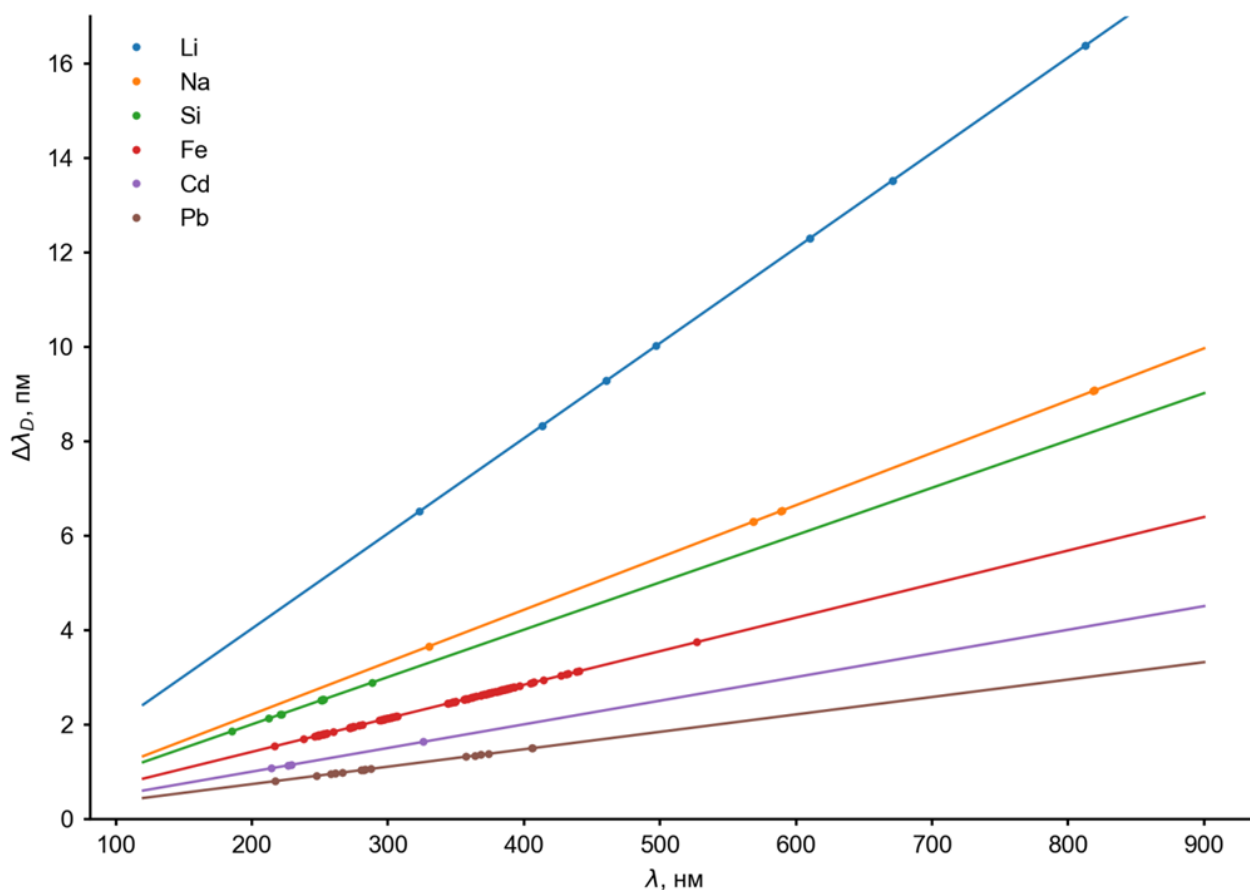


Рис. 1.1 Зависимость доплеровского уширения линий нескольких химических элементов от длины волны

В случае использования дуговых источников возбуждения с температурой $T \approx 5500$ K доплеровское уширение линий нескольких химических элементов от длины волны изображено на рис. 1.1. Точками отмечены линии с высокой интенсивностью, которые могут использоваться в качестве аналитических линий, взятые из базы данных спектральных линий NIST (National Institute of Standards and Technology, США) [8]. Видно, что уширение выбранных линий может составлять 0.8 – 16.4 пм в зависимости от длины волны и химического элемента.

Столкновительное уширение. В течение времени жизни атома в возбужденном состоянии он взаимодействует с другими частицами (электронами, атомами или молекулами), что может приводить к вынужденному излучению. Другими словами, процессы соударений уменьшают время жизни атома в возбужденном состоянии, что, в соответствии с принципом неопределенности, приводит к уширению контура спектральной

линии. Уширение, обусловленное соударениями, описывается контуром Лоренца $L(\lambda)$, а ширина может быть рассчитана по формуле:

$$\Delta\lambda_c = 1.13 \cdot 10^{21} \lambda_0^2 \sigma_c \sqrt{\frac{1}{T} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)},$$

где σ_c – эффективное сечение соударения (м^2), M_A и M_B – атомная масса излучающего атома и атомная масса плазмообразующих частиц соответственно.

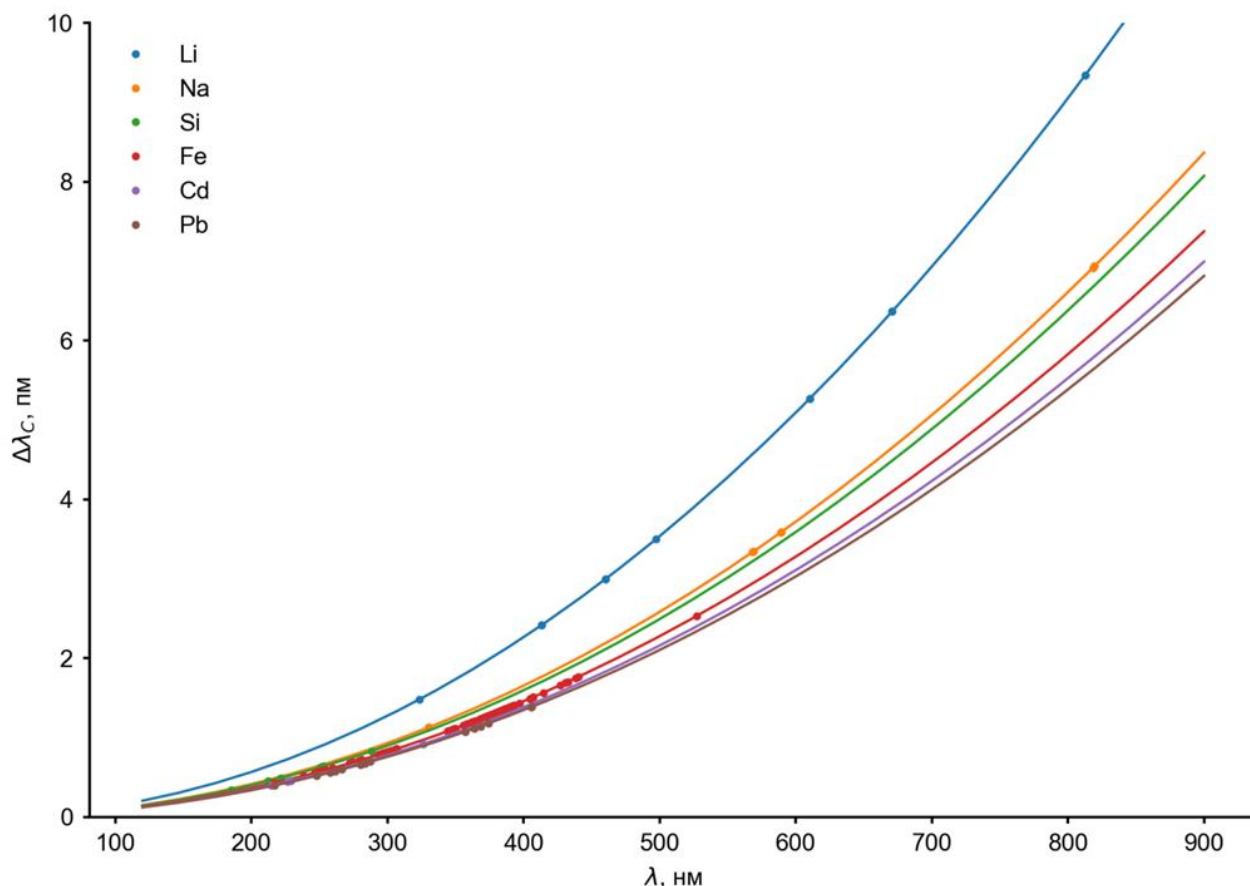


Рис. 1.2 Зависимость столкновительного уширения аналитических линий от длины волны

Столкновительное уширение в случае использования дуговых источников возбуждения с температурой $T \approx 5500 \text{ K}$, работающих в воздушной среде и при атмосферном давлении, может достигать 0.3 – 9.3 нм для выбранного списка линий, что существенно меньше доплеровского уширения.

Контур спектральной линии. Источники излучения, рассматриваемые в данной работе, работают при атмосферном давлении, поэтому доплеровское уширение спектральной линии действует совместно со столкновительным

уширением. Контур спектральной линии в этом случае описывается сверткой гауссовской и лоренцевской функций – так называемой функцией Фойгта:

$$V(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\lambda')L(\lambda - \lambda')d\lambda$$

Ширина контура линии может быть приблизительно оценена по формуле [7]:

$$\Delta\lambda_V \approx \frac{\Delta\lambda_C}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta\lambda_C}{2}\right)^2 + \Delta\lambda_D^2}$$

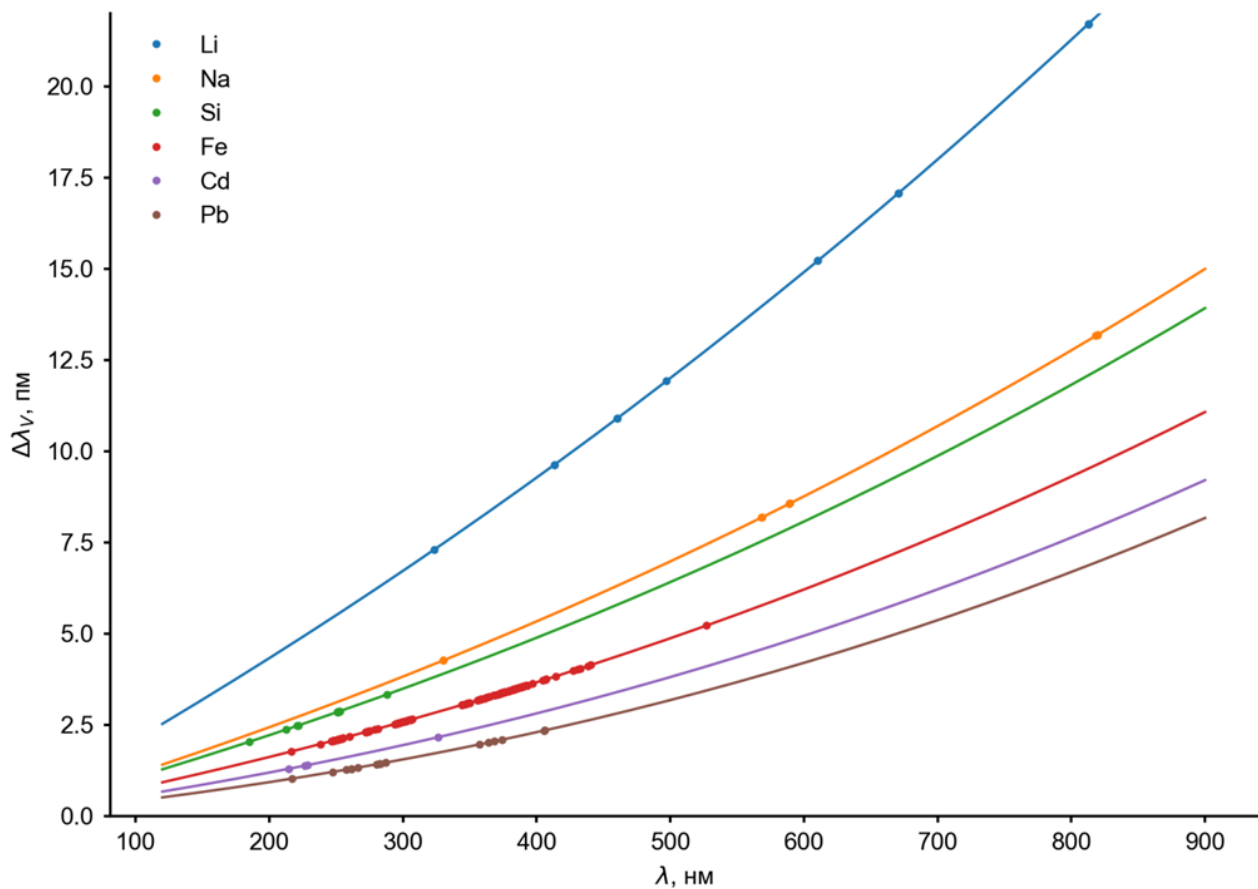


Рис. 1.3 Зависимость полной ширины на полувысоте контура аналитических линий $\Delta\lambda_V$ от длины волны

Полная ширина на полувысоте контура спектральной линии $\Delta\lambda_V$ в случае использования дуговых источников возбуждения с температурой $T \approx 5500\text{ K}$, работающих в воздушной среде и при атмосферном давлении, лежит в диапазоне от 1.0 – 21.7 нм (рис. 1.3).

Самопоглощение спектральных линий. Ввиду конечных размеров плазмы излучение, испущенное из её центральной области, в процессе прохождения через плазму поглощается невозбужденными атомами [2], что

приводит к замедлению роста центральной части линии в сравнение с крыльями, или уширению контура спектральной линии. В случае высокой степени самопоглощения (особенно, если температура внешних слоев плазмы ниже температуры центральной области плазмы) этот процесс будет приводить к возникновению провала в центральной части линии.

1.2 Системы возбуждения излучения и атомизации

Оптическая спектрометрия имеет широкий набор способов возбуждения излучения, выбор которых определяется аналитической задачей и имеющимся оборудованием. В работе рассматривается ряд перспективных направлений АЭС и ААС, на примере которых показана необходимость в создании новых методов обработки спектров и вычисления аналитического сигнала.

Дуговой источник возбуждения в атомно-эмиссионной спектрометрии

В настоящее время расширяется использование метода просыпки-вдувания в плазму дугового разряда, горящего на воздухе, для прямого анализа (без растворения пробы) геологических порошковых проб с реализацией способа сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС) [9,10].

В спектрометре порошковая проба постепенно вводится в электрический дуговой разряд. В плазме разряда вещество атомизируется и испускает излучение, которое после разложения в спектр спектральным прибором регистрируется сборками линейных детекторов в широком спектральном диапазоне (190-800 нм) с высоким спектральным (до 5 пм) и временным разрешением (до 1000 спектров/с). Это позволяет наблюдать вспышки аналитических линий определяемых элементов от отдельных частиц вещества.

САЭС – экспрессный метод анализа геологических проб, не требующий сложной пробоподготовки и позволяющий проводить одновременный многоэлементный анализ с пределами обнаружения (ПО) элементов от кларкового уровня (среднее содержание Au в земной коре $4 \cdot 10^{-3}$ г/т) до

рудных содержаний. К тому же высокое разрешение во времени позволяет получать дополнительную информацию о распределении по размеру и минеральном составе отдельных частиц в пробе [11–15].

Источник непрерывного спектра и электротермический атомизатор в атомно-абсорбционной спектроскопии

В настоящее время наблюдается снижение интереса аналитиков к методу ААС из-за его низкой производительности в сравнении с атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП). Это обусловлено последовательным определением концентраций элементов из-за необходимости смены источников излучения и регистрируемой аналитической линии, а также многократного повторения длительной температурной программы при определении каждого элемента. Однако такие преимущества этого метода, как низкие ПО, меньшие химические и спектральные помехи, малое потребление проб и аргона в сравнении с АЭС ИСП побуждают искать возможности превращения его в одновременный многоэлементный метод анализа.

В диссертационной работе рассматривается одно из самых перспективных направлений метода ААС: с источником излучения непрерывного спектра, электротермической атомизацией (ЭТА) и многоэлементным детектором излучения, использование которого позволяет одновременную регистрацию линий поглощения элементов в широком спектральном диапазоне 190-850 нм [4] с ПО, сравнимыми с существующими одноэлементными методами ААС [16,17].

1.3 Системы разложения излучения в спектр (спектральные приборы)

В качестве системы разложения излучения в спектр, как правило, используются спектральные приборы с классической схемой, в основе которых лежит входная щель, коллиматорный объектив, диспергирующий элемент,

фокусирующий (камерный) объектив, формирующий изображение спектра в плоскости регистрации [18].

Входная щель спектрального прибора и коллиматорный объектив служат для ограничения светового потока от источника излучения и формирования параллельного пучка света, попадающего на диспергирующий элемент. При этом ширина входной щели определяет минимально достижимую ширину спектральной линии или предел спектрального разрешения (далее – **разрешение**).

Диспергирующий элемент разлагает падающий на него параллельный пучок света на множество монохроматических пучков, выходящих под разными углами, которые зависят от длины волны. Каждый из пучков фокусируется камерным объективом на фокальной поверхности (**плоскости регистрации**), а их пространственное положение зависит от длины волны λ . В зависимости от способа разделения диспергирующие элементы можно разделить на дифракционные и призмённые (последние в данной работе не рассматриваются). Важной характеристикой спектрального прибора является **обратная линейная дисперсия** (нм/мм), которая равняется отношению разницы длин волн между спектральными линиями $\Delta\lambda$ к расстоянию между ними в плоскости регистрации Δl :

$$D^{-1}(\lambda) = \frac{\Delta\lambda}{\Delta l}$$

Этот параметр определяет способность прибора к разделению двух близкорасположенных спектральных линий.

Монохроматическое изображение входной щели, построенное оптической системой спектрального прибора в плоскости регистрации, называется **аппаратной функцией** прибора. В общем случае аппаратная функция зависит от ширины входной щели, типа оптической схемы и характеристик компонентов спектрального прибора, а определение её истинных параметров является трудоемкой задачей [18–21], решение которой выходит за рамки данной работы.

Табл. 1.1 Разрешение спектральных приборов

Спектральный прибор	Входная щель, мкм	Детектор	Диапазон, нм	Разрешение, пм
Гранд-2 (полихр. I)	15	БЛПП-4000	190-350	7
Гранд-2 (полихр. II)	15	БЛПП-4000	350-855	20
Гранд-2000	15	БЛПП-2000	190-350	4
Колибри-2	7	БЛПП-4000	190-360	110

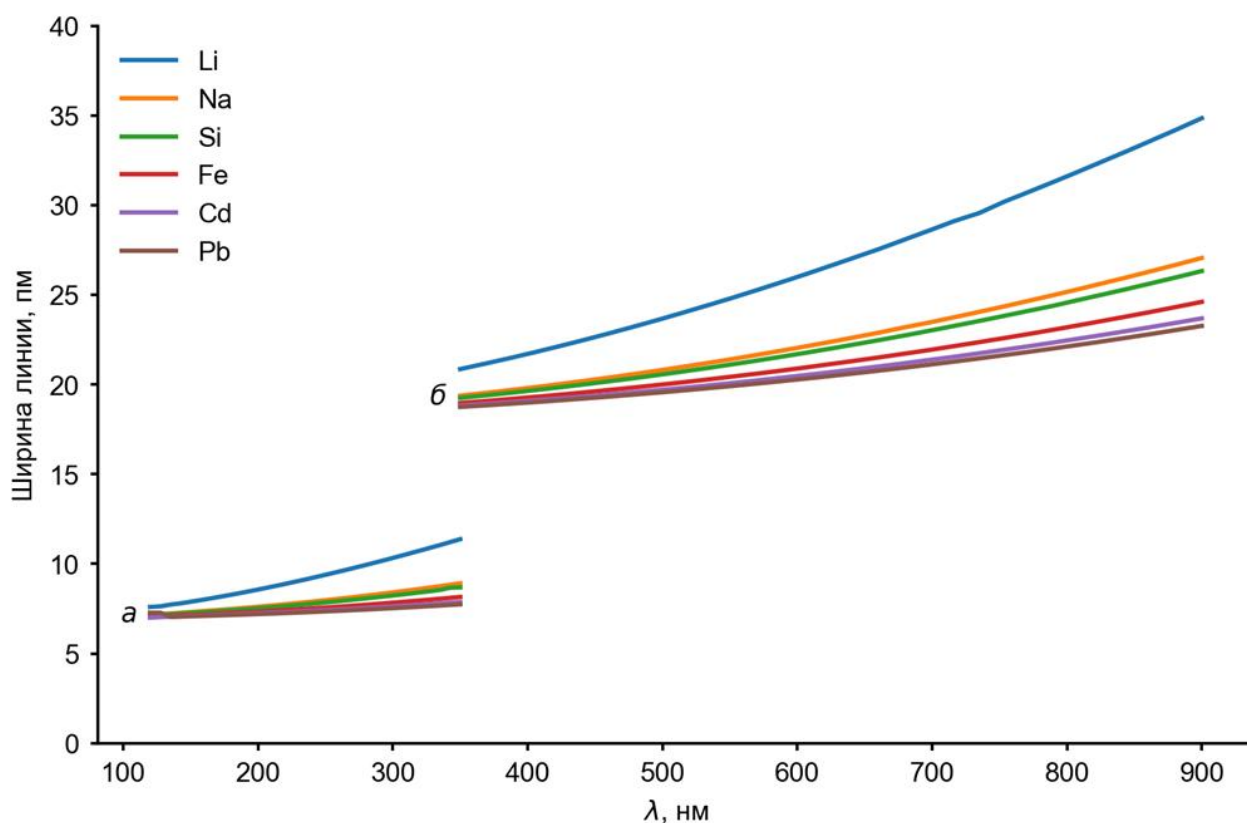


Рис. 1.4 Зависимость ширины линии от длины волны λ нескольких химических элементов, зарегистрированных на спектральном приборе Гранд-2: а – полихроматор I, б – полихроматор II

В табл. 1.1 представлены характерные величины разрешения (ширины аппаратной функции) спектральных приборов. Например, разрешение спектрального прибора Гранд-2 при входной щели 15 мкм составляет 7 и 20 пм в спектральных диапазонах 190-350 и 350-855 нм для полихроматора I и II

соответственно. При этом для выбранных линий химических элементов (см. параграф 1.1), за исключением Li, разброс ширины спектральных линии $\Delta\lambda_V$ при заданной длине волны λ (см. рис. 1.3) приводит к незначительному разбросу ширины зарегистрированных линий, как для полихроматора I (рис. 1.4, а) в спектральном диапазоне 190-350 нм, так и для полихроматора II (рис. 1.4. б) в спектральном диапазоне 350-855 нм.

1.4 Системы регистрации спектров на основе многоэлементных детекторов излучения

В настоящее время широкое распространение в качестве системы регистрации спектров получили многоэлементные детекторы излучения (линейные, или матричные), которые почти повсеместно заменили ранее используемые фотопластинки и ФЭУ. Это произошло благодаря тому, что они подобно ФЭУ преобразуют оптический сигнал в электрический и подобно фотопластинкам способны регистрировать одновременно широкий участок спектра с высоким разрешением. В данной работе основное внимание уделяется спектрам, зарегистрированным кремниевыми одномерными многоэлементными детекторами, или **линейными детекторами**. Однако почти все полученные результаты можно распространить и на спектры, зарегистрированные с использованием матричных детекторов.

Многоэлементные детекторы излучения состоят из набора отдельных элементарных детекторов (**фотоячеек**). Например, линейные детекторы приборов с зарядовой связью (**ПЗС**) с обратной засветкой БЛПП-2000 имеют 2048 фотоячеек, а выполненные по технологии комплементарная структура металл – оксид – полупроводник (**КМОП**) детекторы БЛПП-4000 – 4096. Шаг структуры таких детекторов (шаг расположения фотоячеек, равный ширине фотоячейки) составляет 14 и 7 мкм соответственно. Несколько сборок линейных детекторов, количество которых в каждой сборке может достигать двух десятков, располагают в плоскости регистрации спектрального прибора, что позволяет одновременно в реальном времени регистрировать спектры во

всём рабочем спектральном диапазоне [22]. Данный тип системы регистрации спектров обладает хорошей чувствительностью в спектральном диапазоне 120-1100 нм и способен регистрировать спектры в широком динамическом диапазоне интенсивностей (3-4 порядка). При этом минимальное время экспозиции таких типов детекторов может достигать 0.4 мкс, что позволяет регистрировать спектр излучения с частотой 2.5 кГц. Такое быстродействие может быть использовано для решения задач определения элементного состава (например, вычисление зависимости концентрации отдельных частиц от времени нахождения в плазме в случае анализа геологических проб), измерения быстроизменяющейся температуры твёрдых тел [23], и других важных практических задач.

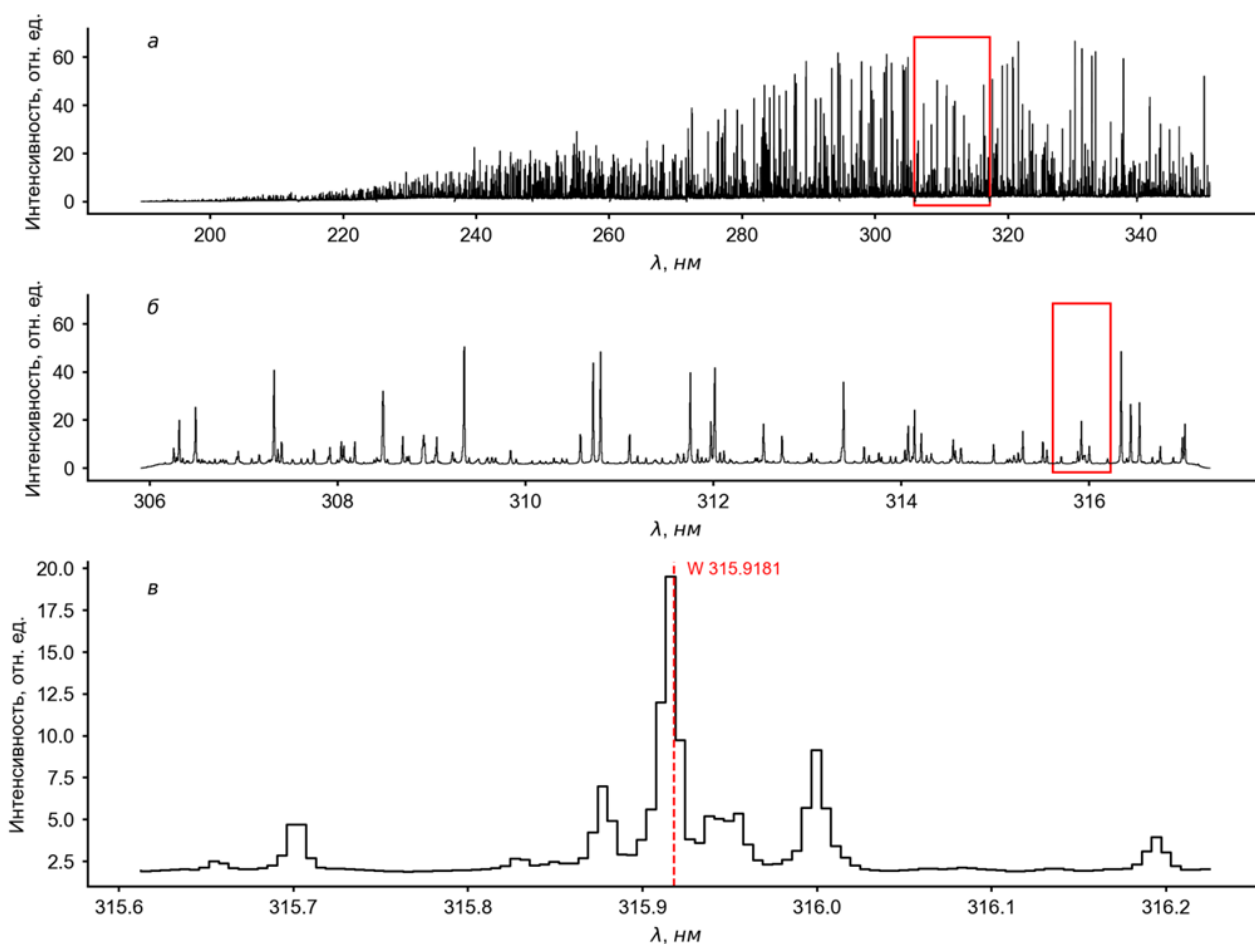


Рис. 1.5 Спектр вольфрама, зарегистрированный на спектральном приборе Гранд-2 (полихр. I, детектор БЛПП-2000): а – обзорный спектр (14 детекторов), б – участок спектра (один детектор), в – участок спектра в окрестности линии W 315.9181 нм (≈ 100 отсчетов)

Для решения задач АЭС и ААС требуется регистрировать спектры широким спектральным диапазоном (от 120 до 900 нм) с высокой разрешающей

способностью (с разрешением до 5 пм). Использование для этого спектральных приборов с одномерной дисперсией и линейными детекторами приводит к получению спектров с малым количеством отсчетов на спектральную линию. На рис. 1.5 для примера показан участок спектра вольфрама в области 190-350 нм, зарегистрированный на полихр. I спектрального прибора Гранд-2 с использованием 14 линейных детекторов БЛПП-2000, и увеличенный (≈ 250 раз) участок этого спектра в окрестности линии W 315.9181 нм (рис. 1.5, в), которая описывается 3-4 отсчетами.

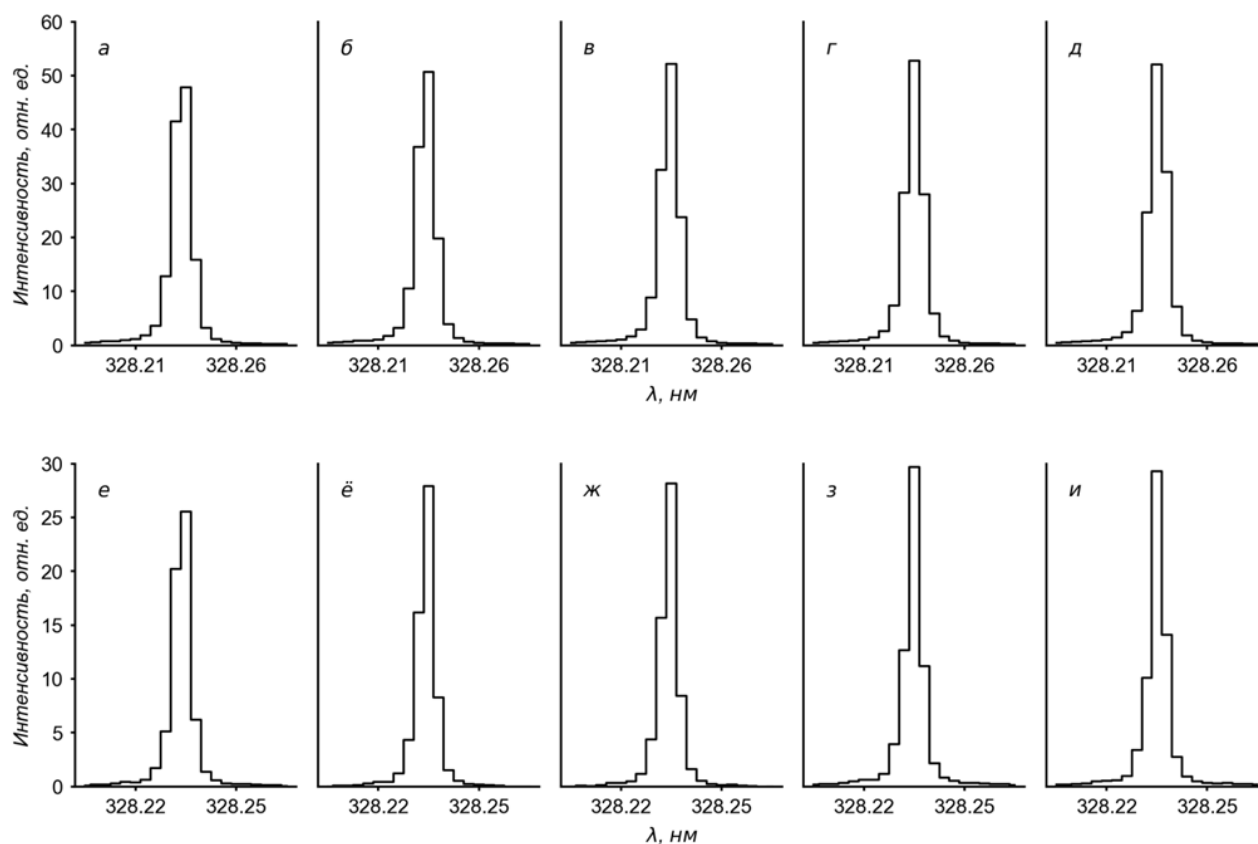


Рис. 1.6 Участок спектра лампы с полым катодом ЛСП6-Э (Cu, Zn) со смещением спектральной линии относительно фотоячеек детектора, зарегистрированный детекторами: а-д – БЛПП-2000 (шаг смещения 2 мкм), е-и – БЛПП-4000 (шаг смещения 1 мкм)

С другой стороны, согласно теореме Котельникова [24], применение таких детекторов 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 контура спектральной линии в зависимости от положения линии относительно фотоячеек детектора (рис. 1.6). При этом ввиду высокой

плотности спектральных линий в ряде задач требуется измерение интенсивности линии по одному-двум отсчетам, что в случае дрейфа спектра по длине волны, может приводить к относительным погрешностям вычисления аналитического сигнала, достигающим нескольких процентов [25].

Выходной сигнал линейного детектора

Выходной сигнал линейного детектора представляет собой массив дискретных значений, длина которого равняется количеству фотоячеек. Обычно значения выходного сигнала измеряются в условных единицах – процентах, где 0 % соответствует минимальному значению показаний аналого-цифрового преобразователя (АЦП), а 100 % – максимальному. Например, при использовании 16-ти разрядного АЦП шаг дискретизации выходного сигнала равен $1/(2^{16} - 1) \approx 0.0015 \%$. Отметим, что в случае, если выходной сигнал фотоячейки превышает максимальное значение АЦП, то происходит так называемое «зашкаливание» сигнала фотоячейки.

С другой стороны, выходной сигнал каждой фотоячейки состоит из нескольких компонентов:

$$U = U_b + \tau \cdot (i_d + i_l)k_c, \quad (1.3)$$

где U_b – сигнал напряжения смещения АЦП, τ – время экспозиции (мс) или время регистрации выходного сигнала, i_d – темновой ток (e^- /мс), возникающий в фотоячейке в отсутствие излучения из-за самопроизвольной термогенерации фотоэлектронов, i_l – фотогенерированный ток (e^- /мс), возникающий вследствие попадания излучения в чувствительную область фотоячейки, $k_c = \frac{c}{100}$ – коэффициент перевода выходного сигнала фотоячейки из отн. ед. в e^- , c – полная зарядовая емкость фотоячейки (e^-).

Калибровка спектрометра на темновой сигнал. Расчет спектра излучения I производится путем вычитания из зарегистрированного сигнала выходного сигнала детектора в отсутствие светового потока:

$$I = U - U_d$$

где $U_d = U_b + \tau \cdot i_d k_c$ – темновой сигнал детектора.

Калибровка спектрометра по длине волны. Определение соответствия длины волны и номера отсчета выходного сигнала (или номера фотоячейки) выполняется за счет калибровки спектрометра по длине волны. Данную операцию выполняют в «ручном» режиме, используя источники излучения с линейчатым спектром (например, лампа с полым катодом ЛСП6-Э (Cu, Zn) [26]), или в «автоматическом» режиме путем определения коэффициентов полинома с использованием корреляции положения спектральных линий с базой данных линий элементов Периодической системы Д.И. Менделеева [27]:

$$\lambda(x^k) = c_0 + c_1(x^k)^1 + \dots + c_m(x^k)^m, \quad (1.4)$$

где x – координата в плоскости регистрации вдоль линейного детектора (мкм), x^k – положение центра k -ой фотоячейки (мкм). Для проведения калибровки «автоматическом» режиме используют специальные пробы, имеющие в своем составе химические элементы с «богатым» в рабочем диапазоне спектром, например, спектры вольфрама.

Шум выходного сигнала линейного детектора

Шум выходного сигнала фотоячейки состоит из шума чтения, значение которого определяется шумом электронной схемы считывания и АЦП выходного сигнала и дробового (фотонного) шума, который связан с дискретностью генерации и регистрации электронов. Шум чтения имеет нормальное распределение, и не зависит от времени экспозиции. Дробовой шум подчиняется распределению Пуассона, поэтому его среднее квадратичное отклонение (СКО) равно корню из количества накопленных детектором электронов за время экспозиции. Стоит отметить, что распределение Пуассона приближается к нормальному при интенсивности выходного сигнала $\geq 40e^-$, что соответствует уровню выходного сигнала 0.02 и 0.05 % для детектора излучения БЛПП-2000 и БЛПП-4000 соответственно. В большинстве задач этот уровень обеспечивается спектральным фоном и темновым током i_d детектора излучения. Таким образом, шум выходного сигнала фотоячейки – случайная

величина, имеющая нормальное распределение $\xi \sim \mathcal{N}(0, \sigma^2)$, где σ^2 – дисперсия шума, рассчитываемая по формуле [28]:

$$\sigma^2 = \sigma_{rd}^2 + \frac{1}{k_c} (U - U_b), \quad (1.5)$$

где σ_{rd} – шум чтения фотоячейки.

Шум выходного сигнала фотоячейки – это случайная погрешность, относительное значение которой можно снизить путем многократной регистрации сигнала с накоплением. В случае регистрации стационарного во времени излучения с усреднением по n накоплениям значение выходного сигнала не изменится, а погрешность измерения снизится в \sqrt{n} раз:

$$U' = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n U_i = U$$

$$\sigma' = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (\sigma_i)^2} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Зависимость шума от количества накоплений справедливо для небольших количества накопления (обычно $n < 100$). В этой зависимости обычно есть минимум, после которого шум начинает увеличиваться. Причинами такого увеличения могут быть несколько факторов, например, дрейф выходного сигнала.

Вычисление параметров линейного детектора

Для оценки параметров линейного детектора требуется зарегистрировать наборы темновых сигналов детектора U_d (в отсутствие светового потока, $i_l = 0$) и выходных сигналов детектора U с использованием стабильного во времени источника излучения ($i_l \neq 0$) при разном времени экспозиции τ . В качестве стабильного во времени источника излучения использовалась лампа с полым катодом ЛСП6-Э (Cu, Zn) [26], дрейф интенсивности линий которой составлял не более 1 % в час.

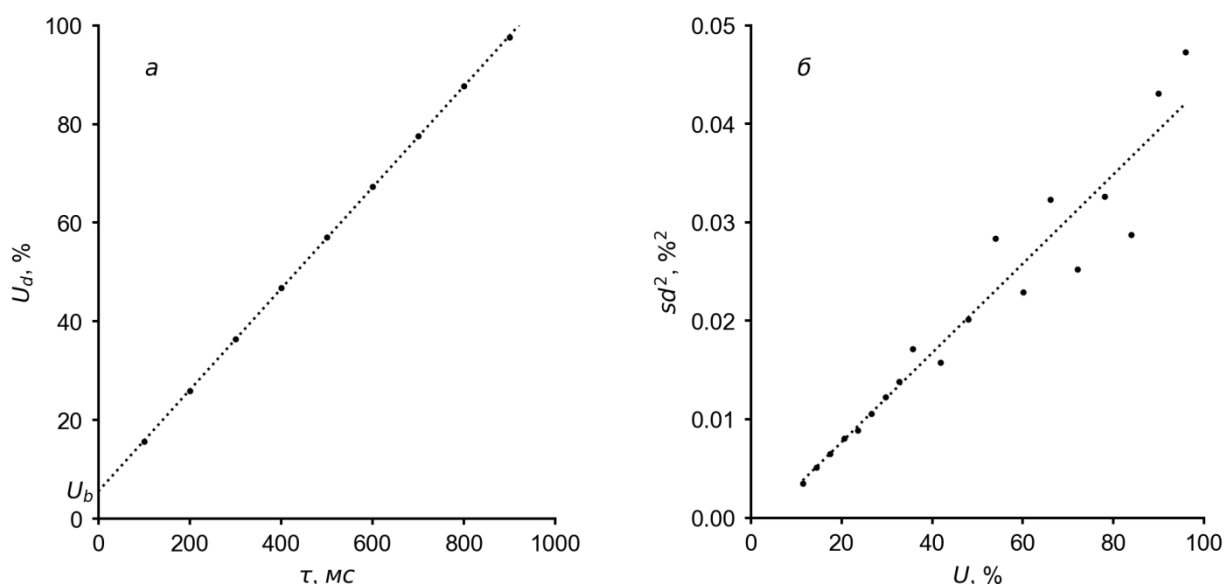


Рис. 1.7 Зависимость сигналов фотоячейки и аппроксимирующий полином первой степени (пунктиром): а – темновой сигнал фотоячейки U_d от времени экспозиции τ , б – квадрат стандартного отклонения sd^2 от величины выходного сигнала фотоячейки U

Сигнал напряжения смещения. Оценка величины сигнала напряжения смещения \hat{U}_b выполнялась путем аппроксимации зависимости темнового сигнала детектора U_d от времени экспозиции τ полиномом первой степени (рис. 1.7, а): $f(\tau) = a\tau + b$, причем $\hat{U}_b = b$.

Темновой ток. Оценка величины темнового тока \hat{i}_d выполнялась путем аппроксимации зависимости темнового сигнала детектора U_d от времени экспозиции τ полиномом первой степени (рис. 1.7, а): $f(\tau) = a\tau + b$, причем $\hat{i}_d = a$.

Зарядовая емкость фотоячейки. Заметим, что зависимость дисперсии шума σ^2 от величины выходного сигнала фотоячейки U обратно пропорциональна зарядовой емкости фотоячейки c (1.5). Следовательно, для оценки величины зарядовой емкости фотоячейки \hat{c} требуется зарегистрировать набор выходных сигналов фотоячейки стабильного во времени источника излучения и рассчитать стандартное отклонение sd для каждого времени экспозиции τ соответственно. Оценка зарядовой емкости фотоячейки \hat{c} выполнялась путем аппроксимации зависимости квадрата стандартного отклонения sd^2 от величины выходного сигнала фотоячейки U полиномом первой степени (рис. 1.7, б): $f(\tau) = a\tau + b$, причем $\hat{c} = 100/a$.

Шум чтения фотоячейки. Для оценки величины шума чтения фотоячейки $\hat{\sigma}_{rd}$ требуется зарегистрировать набор темновых сигналов детектора U_d при минимальном времени экспозиции τ_{min} . Тогда в качестве оценки шума чтения $\hat{\sigma}_{rd}$ можно использовать стандартное отклонение sd темнового сигнала детектора.

Заметим, что в этом случае оценка получается смещенной, так как темновой ток i_d дает вклад в дробовой шум фотоячейки (величина темнового тока i_d детекторов излучения БЛПП-2000 и БЛПП-4000 равна 3.2 и 0.29 $e^-/мс$ соответственно [29]). Несмещенную оценку шума чтения $\hat{\sigma}_{rd}$ можно рассчитать по формуле:

$$\hat{\sigma}_{rd} = \sqrt{sd^2 - \tau_{min} \cdot i_d}$$

Апертурные характеристики фотоячейки

Под апертурными характеристиками понимается зависимость регистрируемого фотоячейкой сигнала от положения точечного (много меньше размеров фотоячейки) светового пятна на её поверхности. Данная зависимость появляется за счет диффузии генерированных излучением носителей заряда в расположенные рядом фотоячейки [30] и определяет минимально возможную ширину спектральных линий, которую можно получить с использованием данного типа детектора излучения. С уменьшением длины волны излучения фотогенерированные излучением носители заряда рождаются ближе к поверхности детектора и контур апертурной характеристики приближается к прямоугольной форме. Как правило, контур апертурной характеристики $S(x)$ фотоячейки считается прямоугольным и его ширина определяется шириной фотоячейки.

Отметим, что отношение значений выходных сигналов соседней и освещённой фотоячейки обычно называют **коэффициентом взаимного влияния** фотоячеек.

1.5 Аналитический сигнал

При вычислении аналитического сигнала по зарегистрированным спектрам излучения или поглощения (в случае ААС) необходимо максимизировать долю сигнала, обусловленную определяемым элементом, и/или минимизировать сигналы от спектрального фона и мешающих (неопределяемых) элементов.

Данную задачу можно решить несколькими способами и на разных уровнях:

– **физическом** (или инструментальном). В атомной спектроскопии собственная ширина атомных линий достаточно мала, так что задачу можно решить путем уменьшения предела спектрального разрешения [31]. Однако, это может приводить к снижению светосилы спектрального прибора, так как конструктивно такие параметры спектрального прибора, как разрешение, светосила и спектральный диапазон, являются связанными, что приводит к необходимости поиска их оптимальных значений. При этом наложение на атомные линии широких молекулярных полос или сплошного фона не может быть полностью исключено этим подходом. С другой стороны, в некоторых случаях задачу можно решить путем увеличения временного разрешения. Например, регистрация с высокой частотой последовательности спектров в САЭС позволяет выделять сигнал от отдельных частичек [11–15], а в ААС ступенчатое изменение температуры ЭТА позволяет разделить выход элементов во времени в зависимости от их летучести [32];

– **химическом**. Снижение влияния спектрального фона и спектральных наложений может быть выполнено на этапе пробоподготовки. Это увеличивает трудоемкость и снижает производительность проведения анализа;

– **аналитическом**. В большинстве аналитических задач самым простым способом снизить влияние мешающих элементов является выбор другой аналитической линии. Как правило, в этих целях используются

справочники спектральных линий, например, электронная база спектральных линий NIST [21] и информационная система «Электронная структура атомов» (НГУ, Новосибирск) [22]. Однако данный подход является трудоемким процессом, выполняющимся на этапе разработки методики анализа. В случае его применения следует учитывать диапазон концентраций определяемых элементов, возможные спектральные помехи других (неопределяемых) элементов и прочие факторы. При этом существует ряд задач, где свободные аналитические линии, чувствительные в заданном диапазоне концентраций, отсутствуют вовсе;

– **программном.** Коррекция спектрального фона и спектральных наложений мешающих линий может быть проведена на этапе обработки зарегистрированных спектров.

Коррекция спектрального фона

В атомно-эмиссионном спектральном анализе под спектральным фоном, как правило, понимают широкодиапазонное спектральное излучение слабо связанное с концентрацией анализируемых элементов [33,34]. Источником спектрального фона может являться:

- тормозное и рекомбинационное излучение в результате взаимодействия ионов и свободных электронов;
- компоненты молекулярных полос;
- рассеяние света в спектральном приборе.

В атомном-абсорбционном спектральном анализе, вдобавок к перечисленным выше, добавляется:

- неселективное поглощение вследствие рассеяния света частичками пробы, задымления рабочего объема графитовой печи и прочее.

При измерении аналитического сигнала данные типы помех в зависимости от решаемой задачи могут вносить существенную, как систематическую, так и/или случайную погрешность. Существует несколько основных подходов для снижения их влияния.

Аппроксимация полиномом. Коррекция спектрального фона путем аппроксимации спектра полиномом низкой степени – это набор чрезвычайно распространенных методов (Off-Peak Background Correction (Agilent) [35], или Background Correction Pixels (Jana) [7]). Отчеты, по которым вычисляется спектральный фон, выбираются в окрестности аналитической линии, а их количество и степень полинома определяется характером фона.

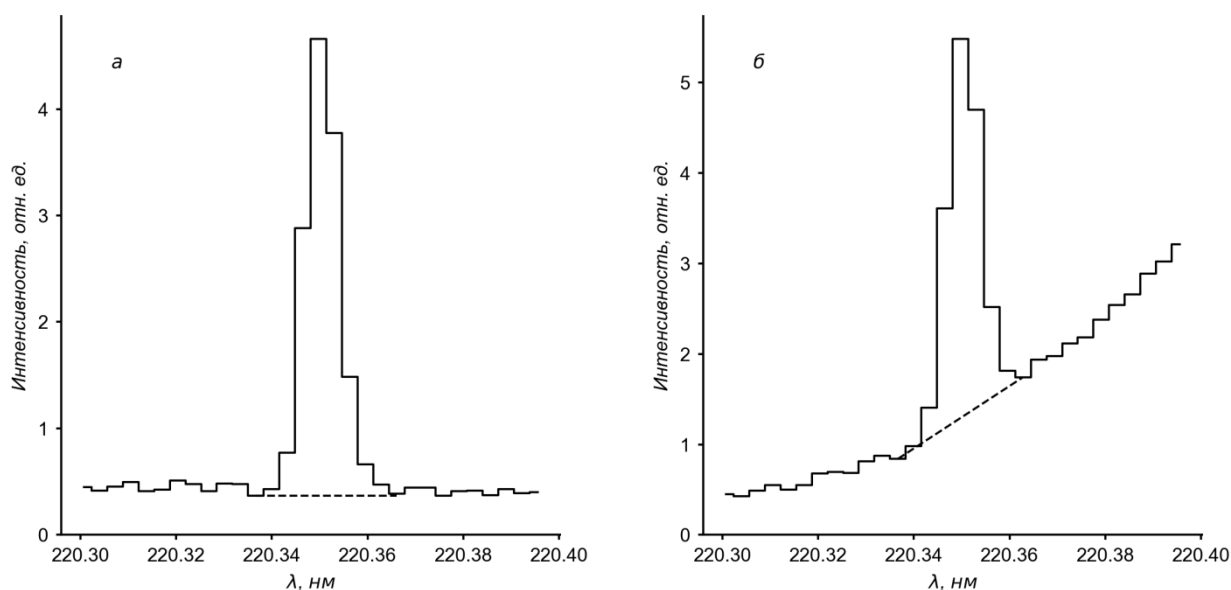


Рис. 1.8 Вычисление спектрального фона в окрестности линии Рb 220.353 нм: а – плоская форма контура фона, б – наклонная форма контура фона

В простейшем случае, когда контур спектрального фона определяется физическими (тормозным и рекомбинационным излучением) и инструментальными эффектами (рассеянием внутри спектрометра, темновым сигналом детектора), он имеет постоянную амплитуду по длине волны в окрестности аналитической линии и может быть аппроксимирован полиномом нулевой степени. Коэффициенты полинома рассчитывают по одному отсчету (коррекция в точке [36]), свободному от спектральных линий (см. рис. 1.8, а).

Однако, как правило, спектральный фон имеет наклонную форму (см. рис. 1.8, б). В этом случае, используют полином первой степени, а коэффициенты полинома рассчитывают по отсчетам слева и справа от аналитической линии (метод базисной линии [36], или трехточечная коррекция фона [37]).

На практике, для вычисления спектрального фона выбирают более одного отсчета, что приводит к снижению погрешности вычисления величины фона, что, в конечном счёте, снижает случайную погрешность вычисления аналитического сигнала или, другими словами, улучшает воспроизводимость результатов анализа.

К недостаткам данных методов можно отнести проблему выбора отсчетов для вычисления спектрального фона. Анализ различных по составу проб может приводить к появлению мешающих линий на месте выбранных отсчетов, что повышает погрешность вычисления спектрального фона и, следовательно, аналитического сигнала. Поэтому в настоящее время развиваются методы автоматического обнаружения спектральных линий в зарегистрированном спектре [38,39].

Аппроксимация контуром. В случае сложной формы контура спектрального фона коррекция путем аппроксимации полиномом может давать высокую погрешность. Тогда используются различные математические модели для вычисления формы спектрального фона.

В простейших случаях для аппроксимации спектрального фона используются несколько гауссовых контуров, параметры которых рассчитывают методом наименьших квадратов (**МНК**). Одним из таких алгоритмов является FBC (Fitted Background Correction, Agilent) [35], использующий три контура: для аналитической линии и влияний слева и справа от линии соответственно.

Для работы некоторых моделей необходимо дополнительно регистрировать наборы образцов, по спектрам которых рассчитывается ожидаемая форма спектрального фона. По этому принципу работают методы MFS (Multicomponent Spectral Fitting, PerkinElmer) [40] и FACT (Fast Automated Curve-fitting Technique, Agilent) [41].

В других случаях удается рассчитать форму спектрального фона одновременно с регистрацией спектра пробы. Это возможно, например, в САЭС в случае анализа проб с неравномерным распределением вещества

(метод Косых [42]). В процессе анализа такой пробы регистрируется последовательность спектров во времени, а спектральный фон рассчитывается по спектрам, в которых аналитическая линия отсутствует.

Данные алгоритмы отличаются достаточно высокой сложностью и требовательностью к аналитику. Как правило, для их работы необходима регистрация калибровочных проб, что увеличивает трудоёмкость и время анализа.

Коррекция спектральных наложений

Наличие спектральных линий других (неопределяемых) элементов рядом с аналитической линией определяемого элемента приводит к аддитивным помехам, которые увеличивают погрешность вычисления аналитического сигнала. Это является серьезной проблемой атомно-эмиссионного спектрального анализа, характеризующегося спектрами с большим количеством спектральных линий (что приводит к множественным наложениям линий разных элементов) и малым количеством отсчетов на линию (что затрудняет разделение сигналов разных элементов). Данная проблема решается несколькими подходами:

– **методы межэлементной коррекции** широко распространены в атомном анализе [43] и заключаются в оценке величины вклада мешающей линии в аналитический сигнал. Вычисление интенсивности линии мешающего элемента можно проводить косвенным образом, как путем измерения интенсивности мешающей линии на другой длине волны с соответствующим коэффициентом коррекции, так и хемометрическими методами [44]. Данный метод требует высокой квалификации пользователя, что обусловлено трудоемкостью получения коэффициентов коррекции (особенно в случае многоэлементных влияний) и проблемой обнаружения мешающих элементов в случае анализа проб с неизвестным химическим составом (например, геологических проб);

– **использование контура спектральной линии.** Оценивать вклад мешающей линии в аналитический сигнал можно путем разделения спектральных линий методами аналогичными методам коррекции спектрального фона [35,41].

Вычисление положения аналитического сигнала

Положение аналитической линии в плоскости регистрации вдоль линейного детектора x_0 можно получать из коэффициентов калибровки спектрального прибора по длине волны (1.4) путем решения обратной задачи [27]:

$$\lambda^{-1}(\lambda_0) = x_0, \quad (1.6)$$

где λ_0 – длина волны спектральной линии.

Вычисление величины аналитического сигнала

В настоящее время в АЭС измерение аналитического сигнала выполняется путем измерения интенсивности спектральной линии.

Основным способом измерения интенсивности линии является суммирование нескольких соседних отсчетов (после коррекции спектрального фона) в окрестности центра аналитической линии [44,45]:

$$k_0 = \underset{k}{\operatorname{argmin}} |x_0 - x^k|,$$

где k_0 - номер отсчета, соответствующий центру линии. Как правило, количество отсчетов, участвующих в вычисление интенсивности линии, определяется в каждом случае индивидуально: простейшими способами является вычисление **амплитуды**:

$$R_A = I^{k_0}$$

и **площади** спектральной линии:

$$R_S = \sum_{k=k_0-k_{\Delta}/2}^{k_0+k_{\Delta}/2} I^k, \quad (1.7)$$

где k_{Δ} – количество отсчетов по которым происходит суммирование. Отдельно стоит отметить вычисление интенсивности спектральной линии путем

интегрирования участка спектра в заданных пределах интегрирования (**интеграл**) относительно положения центра спектральной линии x_0 [45]:

$$R = \int_{x_0-\Delta/2}^{x_0+\Delta/2} f(x)dx, \quad (1.8)$$

где Δ – диапазон интегрирования, $f(x)$ – интерполяционная функция, причем $f(x^k) = I^k$. В простейшем случае значение функции $f(x)$ в промежуточных значениях может быть определено ступенчатой интерполяцией – значением функции в ближайшем отчёте. Стоит отметить, что, значения отсчетов на "хвостах" спектральной линии вносят существенно меньший вклад в величину аналитического сигнала в сравнение с отсчетами в "центре" линии. Поэтому, с целью снижения случайной погрешности, в формулу (1.7) добавляют весовые коэффициенты, рассчитанные методом трапеций или по формулам Симпсона [44].

С другой стороны, если известна форма контура спектральной линии, то вычислить интенсивность линии можно путем её аппроксимации [35,41,44,46]. Для аппроксимации используют только ту часть спектра излучения, которая содержит аналитическую линию, а присутствие рядом мешающих (неопределяемых) элементов вносит погрешность вычисления интенсивности.

В случае ААС сначала рассчитывается сигнал поглощения:

$$A^k = \log_{10} \frac{I_0^k}{I^k}, \quad (1.9)$$

где I_0^k – спектр непрерывного источника излучения. Интенсивность линии поглощения рассчитывается по сигналу поглощения аналогичными, приведенными выше, способами. Стандартное отклонение сигнала поглощения можно оценить по формуле:

$$\sigma_A^k = \frac{1}{\ln 10} \sqrt{\left(\frac{\sigma_I^k}{I^k}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{I_0^k}}{I_0^k}\right)^2}, \quad (1.10)$$

1.6 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики анализа (совокупные характеристики прибора, метода анализа и методики измерения) определяют целесообразность

использования метода анализа для решения поставленной задачи обнаружения или определения химического элемента.

Воспроизводимость и правильность анализа вычисления аналитического сигнала (или определения концентрации) характеризуется случайной и систематической погрешностью соответственно.

В случае качественного анализа ПО (наименьшая концентрация анализируемого элемента, которая может быть обнаружена с заданной достоверностью), ограничиваются воспроизводимостью анализа (случайными шумами спектральных систем) и рассчитывается [1]:

$$C_{LOD} = \frac{R_L - \bar{R}_b}{H}, \quad (1.11)$$

где R_L – предельное значение аналитического сигнала, \bar{R}_b – среднее значение аналитического сигнала, измеренное по холостой пробе, H – чувствительность (в случае линейной градуировочной кривой является тангенсом угла наклона градуировочного графика). С другой стороны:

$$C_{LOD} = t_{\alpha, \nu} \frac{S_b}{H}, \quad (1.12)$$

где S_b – стандартное отклонение холостого опыта, $t_{\alpha, \nu}$ – коэффициент Стьюдента с уровнем значимости α и количеством степеней свободы ν . Аналитический сигнал, соответствующий ПО, можно записать в виде:

$$R_L = \bar{R}_b + t_{\alpha, \nu} \cdot S_b,$$

В соответствии рекомендациям IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [47] для вычисления ПО используют более 10 измерений и выбирают уровень значимости $\alpha = 0.01$, тогда формула (1.12) принимает вид:

$$C_{LOD} = 3 \frac{S_b}{H}$$

Однако данный подход к оценке ПО в некоторых случаях может являться слишком оптимистичным (например, при анализе геологических порошковых проб реальные пределы могут оказаться значительно выше вследствие выгорания мелких частиц до выхода в зону регистрации [48]). В

этом случае, ПО могут быть рассчитаны из характеристик градуировочной зависимости.

В количественном анализе минимальная концентрация, которая может быть определена с заданной достоверностью, называется **пределом определения**. Согласно IUPAC [47] вычисление пределов определения выполняется по формуле:

$$C_{LOQ} = 10 \frac{S_b}{H}, \quad (1.13)$$

Область концентраций от ПО до произвольной верхней границы, которая, как правило, характеризуется линейным диапазоном градуировочного графика, называется **диапазоном определения**. Обычно концентрация верхней границы ограничивается самопоглощением, инструментальными эффектами (например, ограничением сигнала поглощения в ААС), снижением эффективности атомизации и прочими факторами.

1.7 Выводы

Проведенный обзор литературы показал, что использование линейных детекторов в качестве системы регистрации спектров позволяет за счет многократно увеличенного объема регистрируемых данных существенно улучшить метрологические характеристики методов АЭС и ААС и повысить их экспрессность. Так, например, при анализе геологических порошковых проб в САЭС 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 ПО, но и получить дополнительную информацию о распределении по размеру и минеральном составе отдельных частиц в пробе. В ААС с источником излучения непрерывного спектра и ЭТА с помощью линейных детекторов удастся обеспечить одновременную регистрацию линий поглощения элементов в широком спектральном диапазоне, что даёт возможность определения их

концентраций с ПО, сравнимыми с существующими одноэлементными методами ААС.

Ввиду оптимизации требований, предъявляемых к спектрометрам, регистрируются спектры с малым количеством отсчетов, приходящихся на спектральную линию, для обработки которых малопригодны известные алгоритмы. С учетом возможного многократного увеличения объема регистрируемых данных, которое 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.

Процесс регистрации 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 линейным детектором излучения, который преобразует его в дискретный сигнал согласно шагу структуры и характеристик детектора. Однако процесс регистрации атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров, полученных с использованием линейных детекторов излучения, на взгляд автора, изучен недостаточно хорошо. Например, не найдено информации о влиянии апертурной характеристики фотоячейки на регистрируемый спектр, что, по мнению автора, особенно важно при малом количестве отсчетов на спектральную линию.

Таким образом, учитывая востребованность линейных детекторов излучения в качестве системы регистрации атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров, можно говорить об актуальности и принципиальной возможности создания новых методов обработки таких спектров и вычисления аналитического сигнала для улучшения метрологических характеристик

результатов анализа, параметры которых определяются автоматически.

Следовательно, для их разработки необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать многоступенчатый процесс регистрации линейчатых спектров с использованием линейных детекторов в качестве системы регистрации излучения;

2. Определить влияние отдельных компонентов, участвующих в процессе регистрации линейчатых спектров с малым количеством отсчетов, приходящихся на спектральную линию;

3. Разработать компьютерную модель процесса регистрации для оценки погрешности имеющихся и разрабатываемых методов.

Глава 2. Разработка компьютерной модели процесса регистрации

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 набора программ на языке Python.

Для исследования процесса был зарегистрирован набор стабильных во времени спектров с разным положением линейчатого спектра излучения относительно фотоячеек детектора. Для регистрации спектров в спектральном приборе Гранд-2 (полихр. I) по очереди использовали анализатор спектров МАЭС с линейными детекторами БЛПП-2000 и БЛПП-4000, имеющими шаг структуры 14 мкм и 7 мкм соответственно. В качестве источника излучения с линейчатым спектром использована лампа с полым катодом ЛСП6-Э (Cu, Zn) [26], дрейф интенсивности линий которой составляет не более 1 % в час.

Исследована апертурная характеристика детекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 на длине волны 405 нм.

На основе полученных результатов предложен метод восстановления распределения интенсивности излучения в плоскости регистрации (оптического спектра) по набору зарегистрированных стационарных во времени спектров путем решения обратной задачи. Восстановленный спектр лишен влияния апертурной характеристики фотоячейки и имеет большее количество отсчетов на спектральную линию, что позволяет использовать известные методы разделения линий [44] для снижения погрешности измерения интенсивности аналитических линий.

Предложена компьютерная модель, описывающая выходной сигнал линейного детектора, в основе которой лежит широко известная сверточная модель пространственного распределения излучения в плоскости регистрации спектрального прибора и его аппаратной функции. Разработана программа математического моделирования процесса регистрации атомных спектров

линейным детектором с учетом модели шума выходного сигнала фотоячейки, что позволило оценить погрешность вычисления аналитического сигнала существующими и предложенными в работе методами.

Предложен метод вычисления аналитического сигнала путем аппроксимации спектральной линии контуром аппаратной функции, вычисляемой по зарегистрированному спектру, и проведена оценка погрешности вычисления с использованием модели процесса регистрации.

Предложен способ снижения систематической погрешности существующего метода вычисления интенсивности спектральной линии с малым количеством отсчетов, возникающей вследствие её дрейфа [25], путём линейной интерполяции и интегрирования в диапазоне, определённом формой контура спектральной линии.

Для автоматизации методов обработки спектров и вычисления аналитического сигнала разработан критерий автоматического обнаружения спектральных линий.

2.1 Форма контура спектральной линии

Зарегистрированные спектры могут содержать огромное число спектральных линий, что приводит к наложениям линий мешающих (неопределяемых) элементов на аналитические линии определяемых. Вероятность таких наложений может быть снижена увеличением разрешающей способности спектрального прибора (уменьшением предела спектрального разрешения спектрального прибора, далее – **разрешение**). В настоящее время в спектральных приборах с одномерной дисперсией, регистрирующих весь спектральный диапазон АЭС сборками линейных детекторов одновременно, достижимо разрешение 5-10 пм. При этом ширина аппаратной функции спектрального прибора сравнима с шагом структуры детектора (с шириной фотоячейки в случае использования детекторов БЛПП-2000 или БЛПП-4000). Следовательно, согласно теореме Котельникова, происходит потеря информации о пространственных частотах в зарегистрированном спектре.

С практической точки зрения, наблюдается зависимость выходного сигнала линейного детектора от положения спектральной линии относительно фотоячеек (см. рис. 1.6) и, следовательно, систематическая погрешность вычисления аналитического сигнала. Например, при регистрации детектором БЛПП-2000 спектра лампы с полым катодом ЛСПб-Э (Cu, Zn) [26] изменение температуры спектрального прибора приводит к "дрейфу" спектра и, соответственно, погрешности определения амплитуды линии, которая может достигать нескольких процентов. Таким образом, встает задача увеличения количества отсчетов на спектральную линию.

При работе со стабильными (во времени) источниками излучения данную задачу можно решить путем регистрации набора спектров, полученных последовательным смещением распределения интенсивности излучения в плоскости регистрации вдоль детектора излучения с шагом меньше шага структуры детектора, и их дальнейшей математической обработки. Отношение шага структуры детектора к шагу смещения определяет коэффициент увеличения количества отсчетов.

Для иллюстрации подхода, в спектральном приборе Гранд-2 (полихр. I) в качестве системы регистрации спектров по очереди устанавливался анализатор МАЭС со сборкой из 14 линейных фотодетекторов БЛПП-2000 (шаг структуры 14 мкм) и анализатор МАЭС со сборкой из 14 детекторов БЛПП-4000 (шаг структуры 7 мкм). Входная щель спектрального прибора была установлена на подвижный столик с микровинтом, позволяющим смещать изображение спектра в плоскости регистрации относительно фотоячеек детектора. Величина шага смещения спектра составила 2 мкм и 1 мкм для детекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 соответственно. В качестве стабильного во времени источника линейчатого спектра использована лампа с полым катодом ЛСПб-Э (Cu, Zn) [26], дрейф интенсивности линий которой составляет не более 1 % в час. С помощью данной установки был получен набор спектров с разными положениями спектральных линий относительно фотоячеек (см. рис. 1.6). Каждый спектр зарегистрирован с 10 накоплениями.

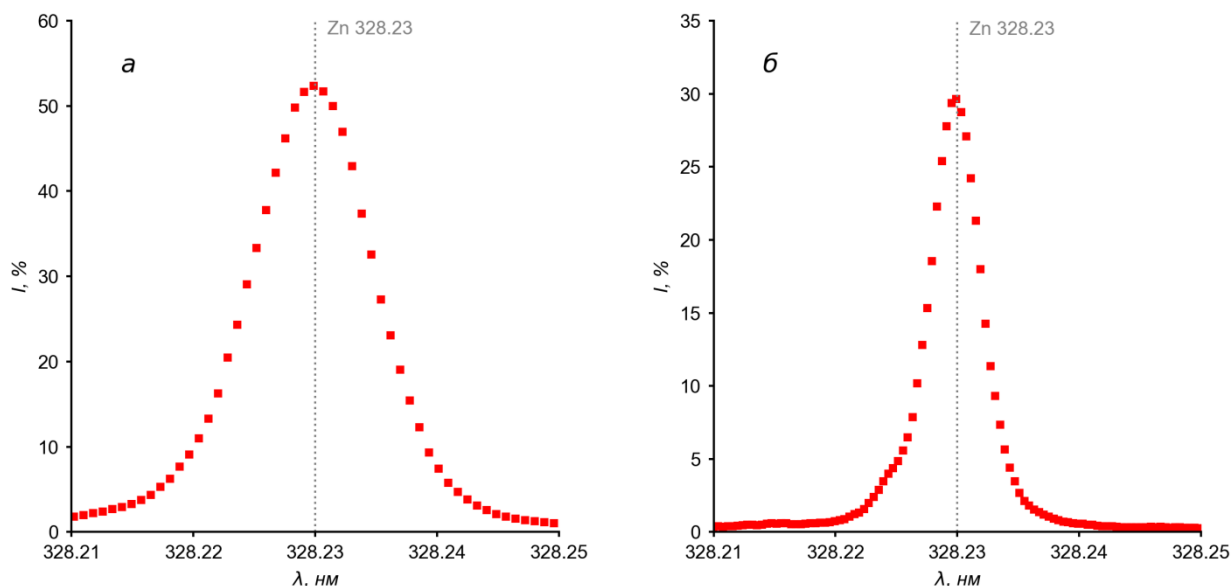


Рис. 2.1 Линия Zn 328.23 нм лампы с полым катодом ЛСП6-Э (Cu, Zn) с увеличенным количеством отсчетов, зарегистрированная на спектрометре Гранд-2 с использованием линейных детекторов: а - БЛПП-2000 и б - БЛПП-4000

На рис. 2.1 изображен полученный фрагмент спектра в окрестности линии Zn 328.23 нм с увеличенным количеством отсчетов. Полная ширина на полувысоте контура спектральной линии, в случае использования детекторов БЛПП-2000 (рис. 2.1, а), составляет 29.8 мкм, что больше шага структуры детектора более, чем в два раза (ширина фотоячейки 14 мкм). При этом контур линии Zn 328.23 нм, полученный на том же спектральном приборе с использованием детектора БЛПП-4000 (рис. 2.1, б), заметно уже: 12.1 мкм (при ширине фотоячейки 7 мкм).

Таким образом, на ширину спектральной линии в зарегистрированном спектре влияет не только шаг структуры линейного детектора, но и апертурная характеристика фотоячеек, которую уже нельзя считать прямоугольной (с шириной, равной шагу структуры детектора).

2.2 Апертурные характеристики фотоячеек

Результаты исследования апертурной характеристики фотоячеек детекторов, применяемых в составе анализаторов МАЭС, приведены в работе [49]. Апертурная характеристика фотоячейки многоэлементного детектора –

зависимость выходного сигнала фотоячейки от положения точечного (много меньше размеров фотоячейки) светового пятна на её поверхности.

Бескорпусные кристаллы детекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 по очереди устанавливались на двухкоординатный моторизованный стол и перемещались вдоль линии размещения детекторов с шагом 0.5 мкм и 0.25 мкм соответственно. Погрешность перемещения детекторов составляла не более 0.1 мкм. На поверхность детектора фокусировалось излучение непрерывного ультрафиолетового лазера с длиной волны 405 нм. Диаметр светового пятна в фокусе составлял 0.7 мкм.

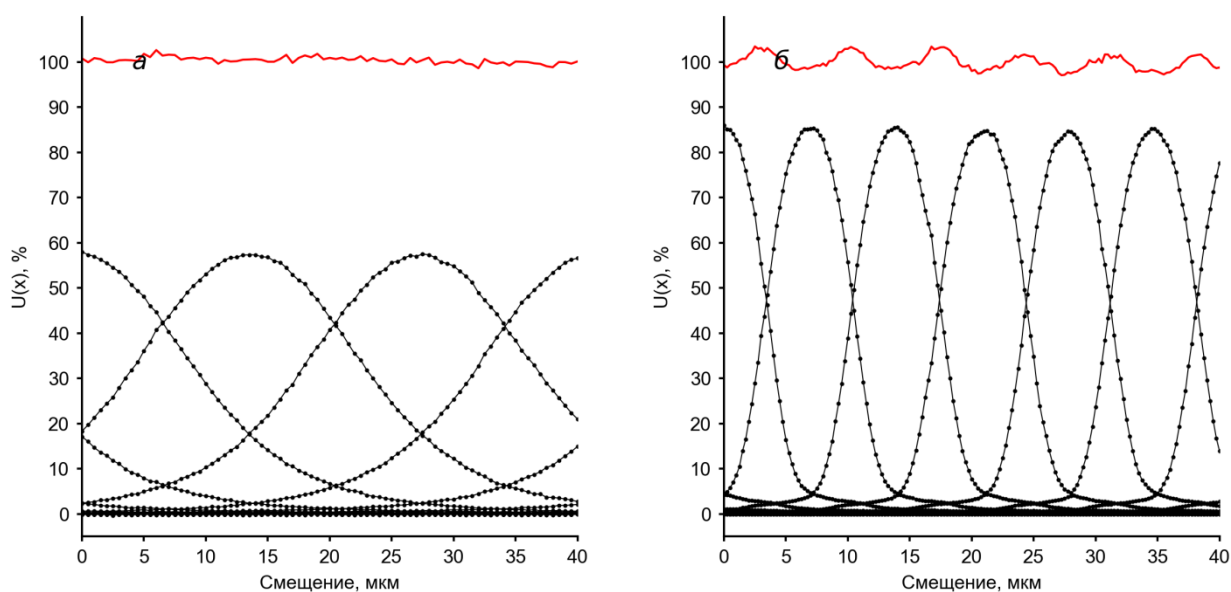


Рис. 2.2 Зависимости выходных сигналов соседних фотоячеек и их интегрального сигнала на длине волны $\lambda = 405$ нм от положения светового пятна: а – БЛПП-2000, б – БЛПП-4000

При каждом положении светового пятна были получены выходные сигналы фотоячеек линейного детектора $U(x)$ и рассчитан интегральный сигнал – сумма значений выходных сигналов соседних фотоячеек. На рис. 2.2 показаны зависимости выходных сигналов $U(x)$ несколько рядом стоящих фотоячеек (черным) и их интегрального сигнала (красным) от положения светового пятна. Из графиков видно, что фотоячейка собирает фотогенерированные излучением носители, рождённые и за её пределами. При попадании светового пятна между двух фотоячеек потери информации не происходит, а сигнал делится между ними примерно поровну. Небольшое увеличение интегрального сигнала детектора БЛПП-4000 (рис. 2.2, б) связано, по-видимому, с просветляющим

эффектом диэлектрика SiO₂, размещённого между соседними фотоячейками для их электрической изоляции друг от друга.

Из рис. 2.2 также видно, что выходной сигнал при положении светового пятна в центре фотоячейки детектора БЛПП-2000 составляет 58 % от интегрального сигнала, а БЛПП-4000 – 86 %. Вклад других фотоячеек в интегральный сигнал для этих детекторов составляет 42 % и 14 % соответственно. Это означает, что в детекторах БЛПП-2000 в три раза больше фотогенерированных носителей попадает в соседние фотоячейки, чем у БЛПП-4000.

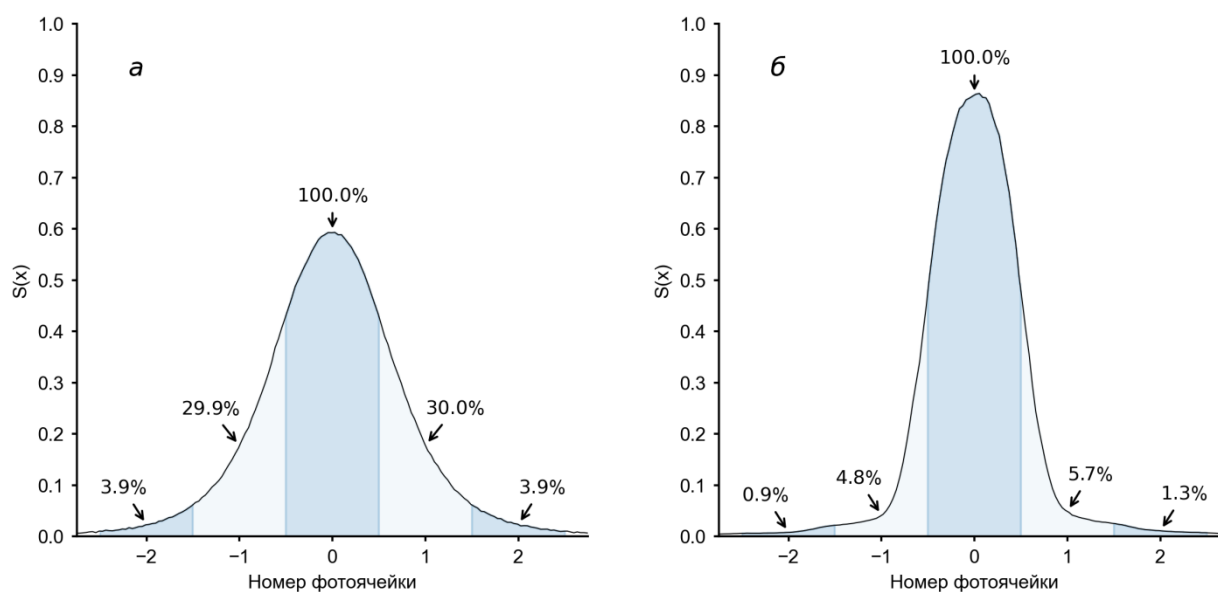


Рис. 2.3 Апертурная характеристика фотоячейки на длине волны $\lambda = 405$ нм: а – БЛПП-2000, б – БЛПП-4000

На рис. 2.3 показан общий вид апертурной характеристики. Цветом обозначены границы фотоячеек и отмечен уровень регистрируемого сигнала нескольких соседних фотоячеек при попадании точечного светового пятна в центр фотоячейки x^0 . Для детектора БЛПП-2000, если обозначить выходной сигнал фотоячейки x^0 за 100 %, то уровень выходного сигнала соседней и следующей за ней фотоячеек составит 30 и 4 % соответственно. Соотношение соответствующих выходных сигналов фотоячеек БЛПП-4000 – 100, 5 и 1 %. Коэффициент взаимного влияния фотоячеек детектора БЛПП-2000 составляет 30 %, а БЛПП-4000 – 5 %.

Таким образом, использование линейных детекторов в качестве системы регистрации приводит к ухудшению разрешения не только за счет потери пространственных частот, но и из-за апертурной характеристики фотоячейки.

2.3 Восстановление распределения интенсивности излучения в плоскости регистрации

Естественным образом встает задача восстановления распределения излучения (**оптического спектра**) в плоскости регистрации вдоль линейного детектора, которое не зависит ни от положения спектра относительно фотоячеек детектора, ни от типа используемого детектора излучения. Результаты исследования предложенного метода восстановления приведены в работе [50].

Данную задачу можно решить методом, аналогичным алгебраическому подходу, применяемому в реконструктивной томографии [51]. В качестве исходных данных используется набор из 29 зарегистрированных стабильных во времени спектров, отличающихся положением относительно фотоячеек линейного детектора (см. рис. 1.6).

Метод восстановления распределения интенсивности излучения основан на решении переопределенной системы линейных уравнений вида:

$$M_S f = I,$$

где I – вектор, состоящий из зарегистрированных спектров, размером $n \cdot t \times 1$ (где n – количество спектров; t — количество отсчетов в спектре); f – вектор распределения интенсивности излучения в плоскости регистрации вдоль линейного детектора, длиной $t \cdot k \times 1$ (k – коэффициент увеличения количества отсчетов восстановленного распределения интенсивности); M_S – матрица апертурной характеристики фотоячеек размером $n \cdot t \times t \cdot k$.

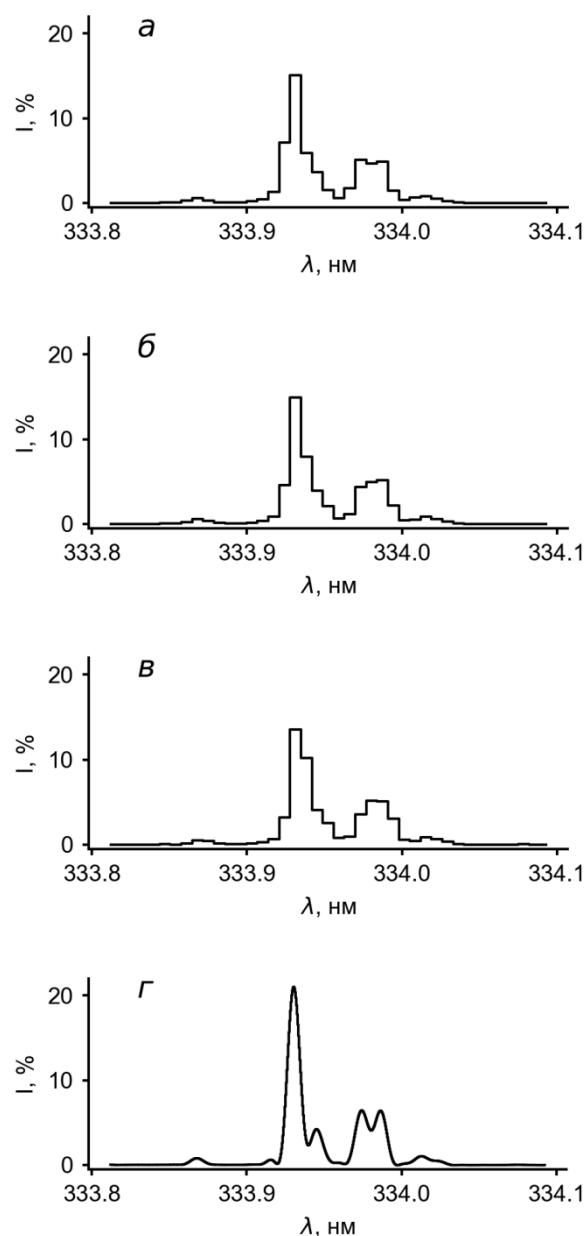


Рис. 2.4 Фрагмент спектра лампы с полым катодом ЛСП6-Э (Cu, Zn):
 а-в - зарегистрированный при разном положение спектра относительно фотоячеек детектора
 БЛПП-369М1, г – восстановленный

На рис. 2.4 представлены три фрагмента зарегистрированных спектров, отличающиеся положением оптического спектра лампы с полым катодом ЛСП6-Э (Cu, Zn) [26] в области 334 нм относительно фотоячеек детектора (рис. 2.4, а–в), и результат восстановления распределения интенсивности излучения в плоскости регистрации (рис. 2.4, г).

Восстановленный оптический спектр имеет лучшее разрешение и большее количество отсчетов на спектральную линию, что позволяет использовать известные методы разделения линий [44] для снижения

погрешности измерения интенсивности аналитических линий. Однако этот метод восстановления применим только к стабильным во времени источникам излучения, что сильно ограничивает его практическое использование. Кроме того применение его в широком спектральном диапазоне (120-900 нм) требует измерения апертурной характеристики детектора излучения на разных длинах волн этого диапазона.

2.4 Аппаратная функция спектрального прибора

Измерение характеристик аппаратной функции спектрального прибора является сложной задачей. К тому же, как было показано выше, апертурная характеристика фотоячейки 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 прибора и апертурной характеристики фотоячейки. Например, температура плазмы в лампе с полым катодом ЛСП6-Э (Cu, Zn) [26] составляет менее 800 К [52], следовательно, спектральная линия Zn 328.23 нм имеет ширину не более 2.5 пм, что много меньше ширины контура аппаратной функции спектрального прибора Гранд-2 (полихр. I) (табл. 1.1). Таким образом, на рис. 2.1 изображена аппаратная функция спектрального прибора, свернутая с апертурными характеристиками фотоячейки:

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

где x – координата вдоль плоскости регистрации, связанная с λ функцией калибровки прибора по длине волны, $F(x)$ – контур аппаратной функции спектрального прибора, $S(x)$ – контур апертурной характеристики фотоячейки.

В данном случае каждую линию зарегистрированного спектра можно считать проекцией аппаратной функции спектрального прибора со случайным положением относительно фотоячеек детектора. Тогда контур аппаратной функции, свернутый с апертурными характеристиками фотоячейки, $F^S(x)$ можно вычислить по единственному спектру [53]. Для этого требуется

множество линий, найденных в зарегистрированном спектре, нормализовать (нормировать их интенсивность на единичный аналитический сигнал и положение относительно центра линии). В этом приближение, контур спектральной линии (или свертка аппаратной функции и апертурной характеристики фотоячейки $F^S(x)$) может быть аппроксимирован функцией псевдо-Фойгта $f(x)$ [46], свернутой с прямоугольной апертурной характеристикой $S^R(x)$, ширина которых равна шагу структуры d (ширине фотоячейки, мкм):

$$F^S(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x') S^R(x - x') dx', \quad (2.1)$$

$$f(x) = r \cdot l(x) + (1 - r) \cdot g(x), \quad (2.2)$$

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

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

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

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

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. Вычисление параметров контура $f(x)$ - итерационный алгоритм, на каждом шаге которого происходит фильтрация линий (удаление слившихся линий, линий с «зашкаленными» отсчетами и др.) и вычисление параметров контура.

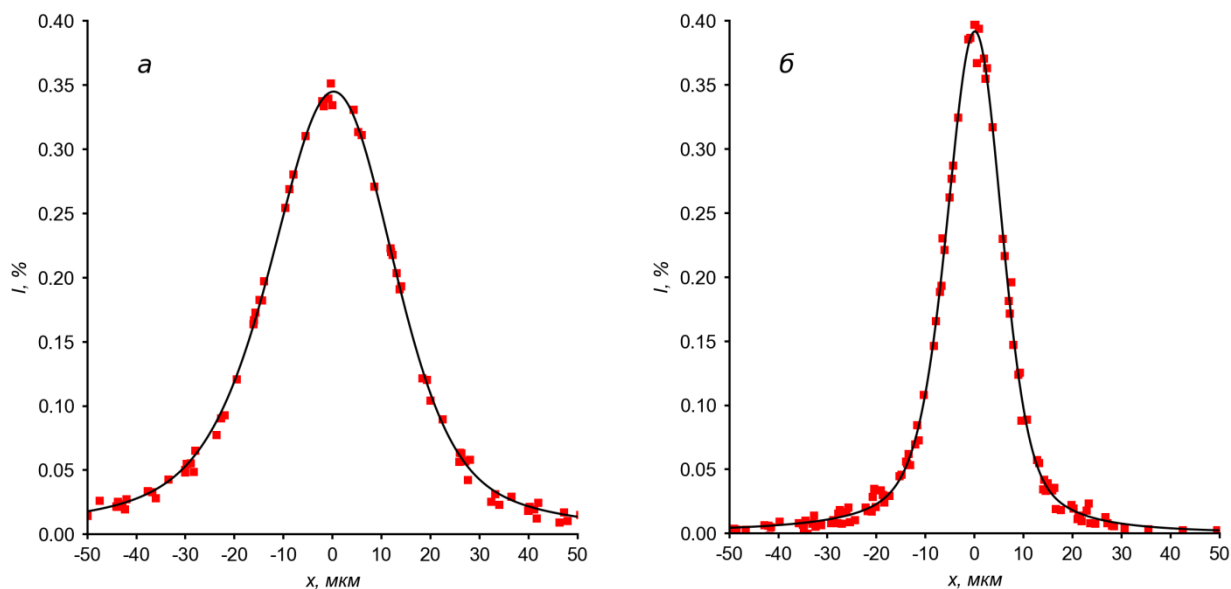


Рис. 2.5 Контур линии Zn 328.23 нм (черным) вычисленный по одиночным линиям (красным), полученный на спектрометре Гранд-2 (полихр. I) с использованием линейных детекторов: а - БЛПП-2000 и б - БЛПП-4000

На рис. 2.5 изображен контур линии Zn 328.23 нм (*черным*), вычисленный по множеству одиночных линий (*красным*), найденных её в окрестности. Параметры контура линии составили $w = 28.0$ мкм, $a = 0.08$, $r = 0.58$, ширина на полувысоте 30.3 мкм и $w = 11.2$ мкм, $a = 0.09$, $r = 0.63$, ширина на полувысоте 12.7 мкм в случае использования детекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 соответственно, что совпадает с параметрами, вычисленными по линии Zn 328.23 в параграфе 2.1.

Многолетняя экспериментальная проверка показала, что использование функции псевдо-Фойгта и прямоугольной апертурной характеристики для вычисления аппаратной функции спектрального прибора $F^S(x)$ хорошо аппроксимирует контур спектральных линий, зарегистрированных линейными детекторами, имеет малое количество параметров, что существенно снижает время вычислений без потери точности аппроксимации. Так например, с помощью данного метода было достигнуто снижение погрешности автоматической градуировки спектрометров по длине волны, основанной на вычислении функции кросс-корреляции зарегистрированных линий элемента с его линиями из базы данных спектральных линий, за счет предварительной сортировки линий с использованием их формы [54].

2.5 Компьютерная модель процесса регистрации излучения (спектров)

В плоскости регистрации пространственное распределение излучения вдоль фоточувствительной поверхности фотоячеек линейного детектора представляет собой свертку спектра излучения $I(\lambda)$ и контура аппаратной функции оптической части спектрального прибора $F(\lambda)$ [36]:

$$I^F(\lambda) = \int I(\lambda')F(\lambda - \lambda') d\lambda', \quad (2.3)$$

Тогда спектр излучения I^k можно представить в виде интеграла произведения $I^F(x)$ и апертурной характеристики фотоячейки $S(x)$:

$$I^k = \int_{-\infty}^{+\infty} I^F(x)S(x - x^k) dx, \quad (2.4)$$

а выходной сигнал линейного детектора U^k (1.3) в виде:

$$U^k = U_b + \tau(i_d + \gamma(\lambda)I^k) + \xi^k, \quad (2.5)$$

где x - координата вдоль плоскости регистрации (мкм), связанная с λ функцией калибровки прибора по длине волны, k - номер фотоячейки, x^k - координата центра фотоячейки (мкм), τ - время экспозиции (мс), i_d - темновой ток ($e^-/\text{мс}$), $\gamma(\lambda)$ - коэффициент ослабления сигнала, определяемый спектральной чувствительностью (квантовой эффективностью) и геометрическими размерами фотоячейки, $\xi^k \sim \mathcal{N}(0, \sigma^2)$ - шум сигнала (1.5).

Если известен контур аппаратной функции, свернутый с апертурными характеристиками, $F^S(x)$, формулы (2.3) и (2.4) можно записать в виде:

$$I^F(\lambda) = \int I(\lambda')F^S(\lambda - \lambda') d\lambda', \quad (2.6)$$

$$I^k = \int_{x^k-d/2}^{x^k+d/2} I^F(x)S^R(x - x^k) dx, \quad (2.7)$$

где d - шаг структуры детектора (мкм).

В случае, когда контур спектральной линии определяется аппаратной функцией прибора, можно сделать приближение:

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

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

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 (рис. 1.3) компенсирует аппаратная функция спектрального прибора (рис. 1.4). Этому условию удовлетворяют спектры, получаемые с помощью современных атомно-эмиссионных спектральных приборов (например, Гранд-2) с большинством источников возбуждения спектров, кроме лазерных импульсных источников [55]. Как правило, контур спектральной линии рассчитывается для каждого линейного детектора, которых, например, в спектральном приборе Гранд-2 используется 28 штук.

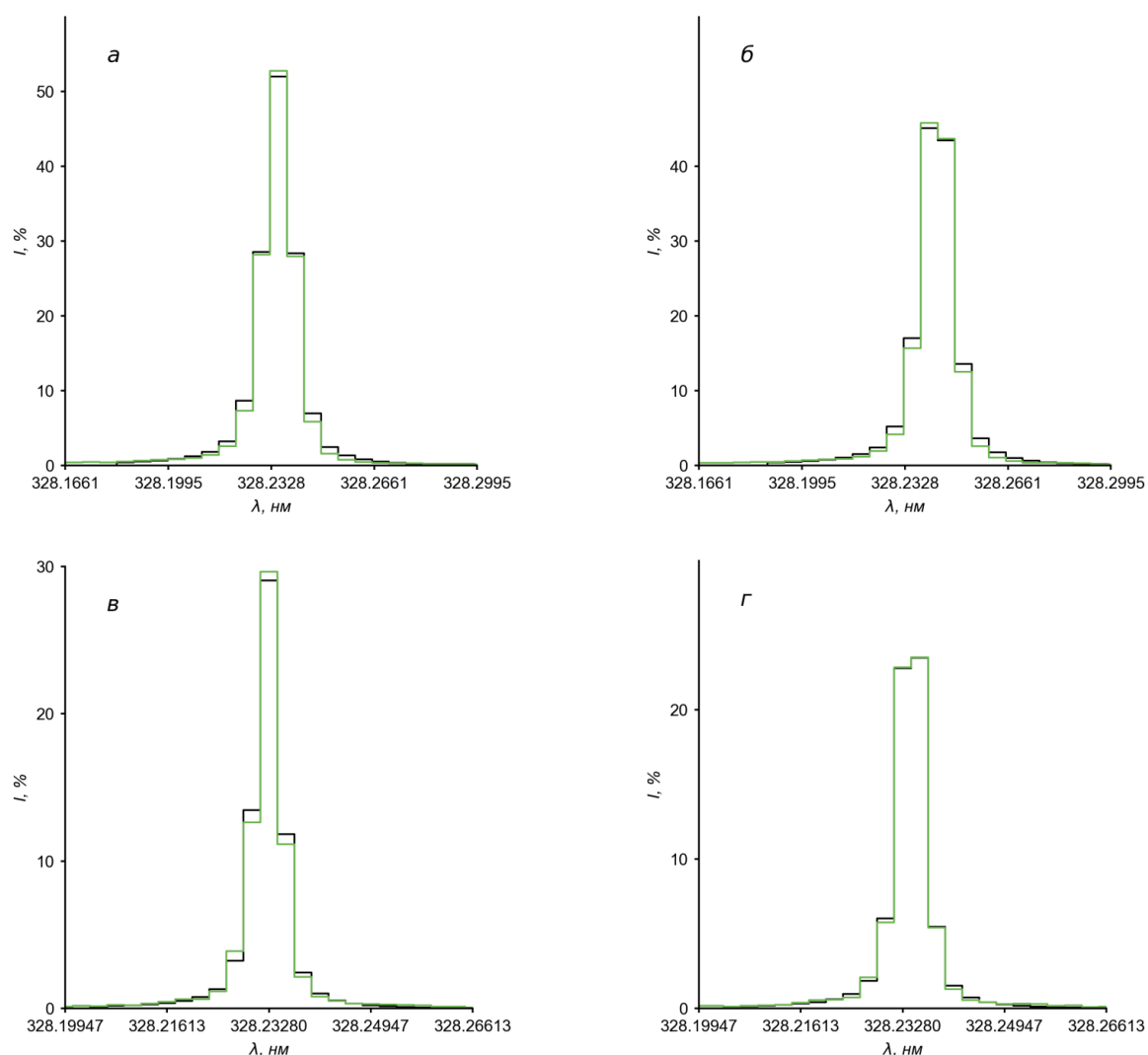


Рис. 2.6 Фрагменты экспериментального (зеленым) и модельного (черным) спектров лампы с полым катодом (Cu, Zn) в окрестности линии Zn 328.23 нм с использованием детекторов излучения: а-б – БЛПП-2000, в-г – БЛПП-4000

Проверка адекватности моделирования

Для проверки адекватности модели рассмотрим дрейф спектральной линии относительно фотоячеек линейного детектора (см. параграф 2.1).

На рис. 2.6 изображен экспериментальный (зеленым) и модельный (черным) спектр лампы с полым катодом ЛСП6-Э (Cu, Zn) [26] в окрестности линии Zn 328.23 нм при разном положении спектральной линии относительно фотоячеек детекторов БЛПП-2000 (рис. 2.6, а-б) и БЛПП-4000 (рис. 2.6, в-г). Видно хорошее совпадение спектров, как при разном положении спектральной линии, так и при разных детекторах излучения.

2.6 Вычисление аналитического сигнала

Интегрирование спектральной линии (с линейной интерполяцией)

В настоящее время широкое распространение получил метод вычисления величины аналитического сигнала путем интегрирования участка спектра в заданных пределах (1.8). С целью снижения влияния близлежащих мешающих спектральных линий диапазон интегрирования Δ , как правило, выбирают соответствующий малому количеству отсчетов (2-3 отсчета). До работы автора диссертации значения подынтегральной функции $f(x)$ в программном обеспечении Атом определяли ступенчатой интерполяцией [56]. При использовании данного способа вычисления, в случае дрейфа спектральной линии вдоль фотоячеек линейного детектора, возникает систематическая погрешность, которая может достигать нескольких процентов: величина погрешности тем больше, чем меньше ширина контура спектральной линии или диапазон интегрирования.

Для решения этой проблемы автором в работе [57] было предложено использовать линейный способ интерполяции, где интерполяционная функция $f(x)$ в промежуточных значениях определяется по формуле:

$$f(x) = f(l) + \frac{f(m)-f(l)}{m-l} (x - l) \text{ при } l \leq x \leq m, \quad (2.8)$$

где l, m – ближайšie к x отчёты слева и справа соответственно.

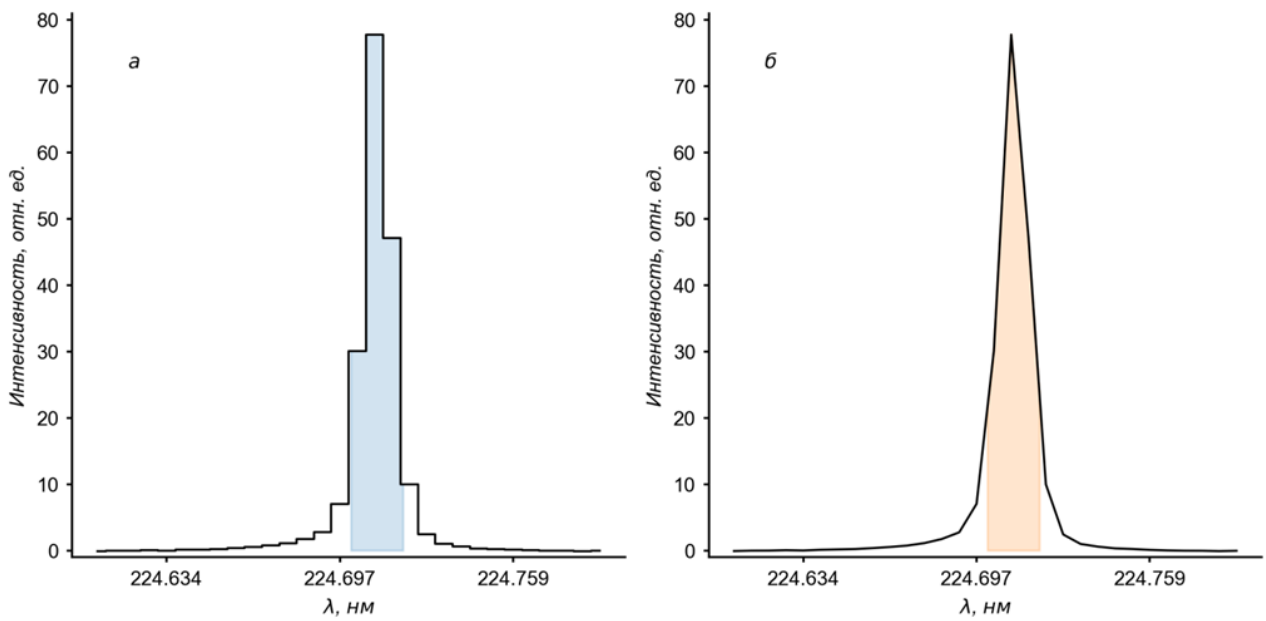


Рис. 2.7 Вычисление интенсивности спектральной линии (область интегрирования $\Delta = 3$ отсчета) при разных способах интерполяции:

а – ступенчатом, б – линейном

На рис. 2.7 изображен пример вычисления интенсивности спектральной линии (область интегрирования соответствует 3 отсчетам) при ступенчатом и линейном способах интерполяции функции $f(x)$.

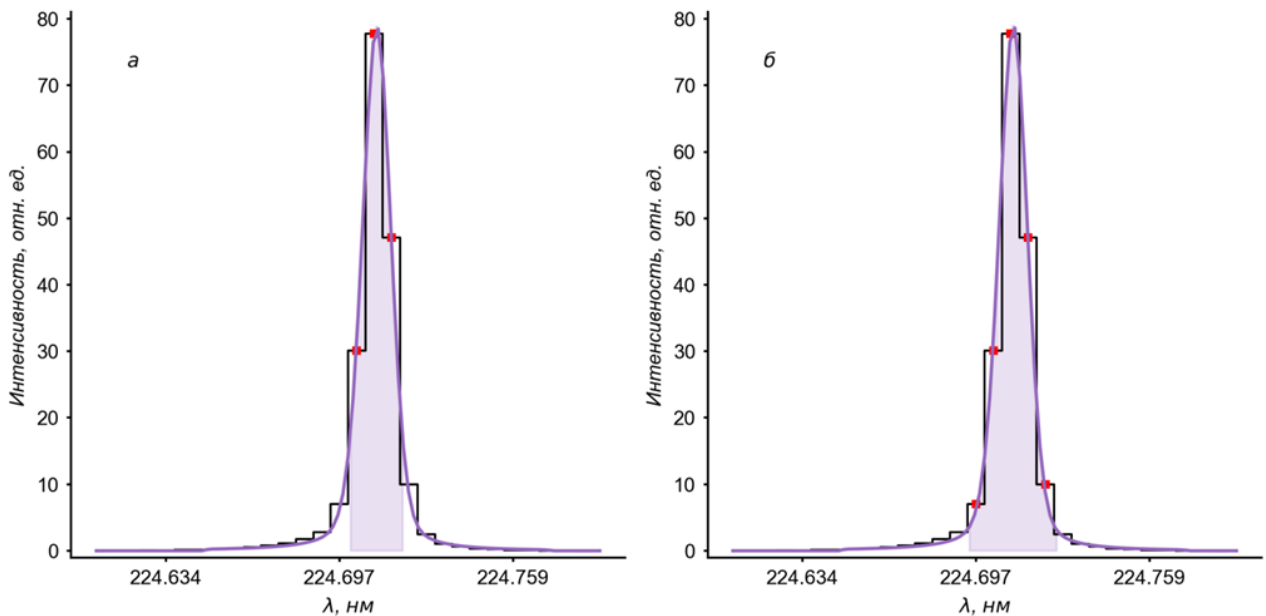


Рис. 2.8 Вычисление интенсивности спектральной линии путем аппроксимации контуром аппаратной функции при разной области: а – 3 отсчета, б – 5 отсчетов

Аппроксимация спектральной линии контуром аппаратной функции

В случае если ширина контура спектральной линии меньше ширины аппаратной функции, то вычисление величины аналитического сигнала R возможно путем аппроксимации зарегистрированной спектральной линии контуром аппаратной функции $F^S(x)$ (см. параграф 2.4). Аппроксимация происходит путем минимизации СКО:

$$\operatorname{argmin}_R \left[\sum_{k \in \mathcal{K}} \left(I^k - R \cdot F^S(x^k - x_0) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (2.9)$$

где x_0 – положение центра спектральной линии, \mathcal{K} – область аппроксимации.

На рис. 2.8 изображен пример вычисления интенсивности спектральной линии путем аппроксимации контуром аппаратной функции (*фиолетовым*) в зависимости от количества отсчетов (*красным*).

Оценка погрешности вычисления аналитического сигнала

Погрешность вычисления аналитического сигнала существующих и предложенных методов можно оценить, используя модель процесса регистрации (см. параграф 2.5). Результаты исследования предложенного способа оценки погрешности и сравнение методов вычисления аналитического сигнала приведены в работе [50].

Для имитации дрейфа спектральной линии относительно фотоячеек линейного детектора (БЛПП-2000) смоделирован набор спектров при условии, что контур спектральной линии определяется аппаратной функцией спектрального прибора. В каждом спектре положение спектральной линии x_0 смещалось на 2 мкм относительно предыдущего при размере фотоячейки 14 мкм. Параметры контура аппаратной функции $F^S(x)$ были выбраны типичные для спектрального прибора Гранд-2 (полихр. I) с входной щелью 15 мкм и линейным детектором БЛПП-2000: ширина $w_0 = 19.6, 28, 42$ и 56 мкм, асимметрия $a = 0$, доля Лоренца $r = 0.1$. Форма контура апертурной характеристики была выбрана прямоугольной с шириной равной размеру

фотоячейки. Дисперсия шума рассчитывалась при $\sigma_{rd} = 0.0125$ отн. ед., $s = 200000 e^-$, что соответствует параметрам выбранного детектора. Каждый спектр получен со 100 накоплениями, интенсивность спектральной линии 100 отн. ед.

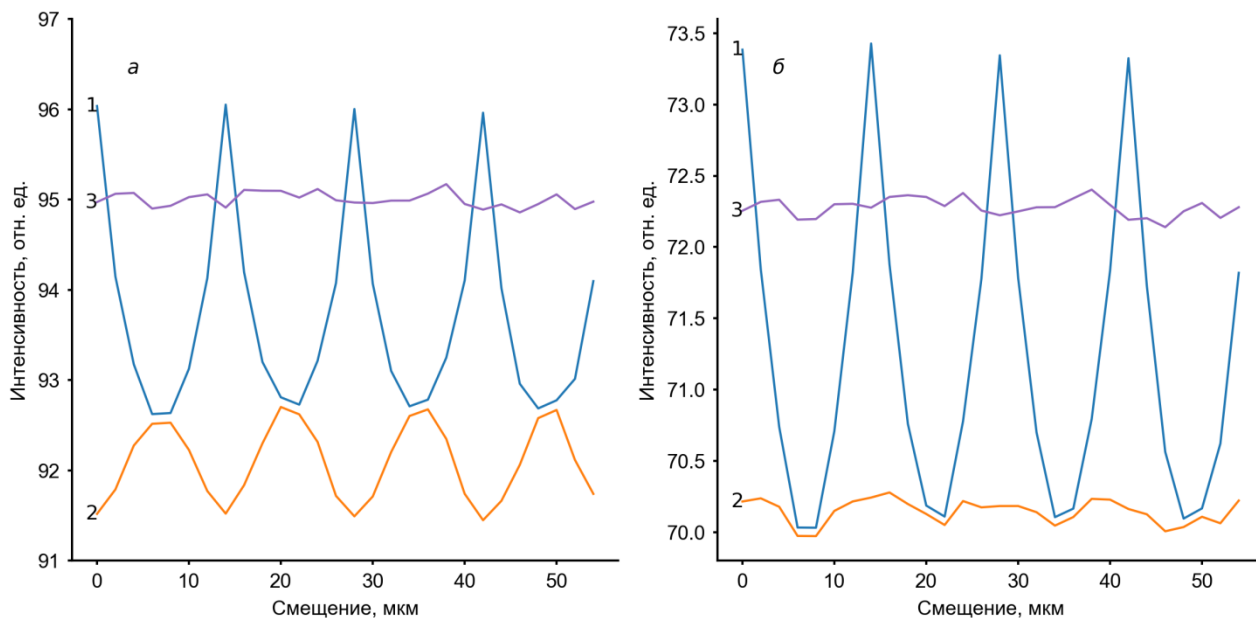


Рис. 2.9 Зависимость интенсивности спектральной линии от положения центра линии относительно фотоячеек детектора (диапазон интегрирования $\Delta = 3$ отсчета) при различной ширине линии w_0 : а – 19.6 мкм, б – 42 мкм (1 – интегрирование со ступенчатым способом интерполяции, 2 – интегрирование с линейным способом интерполяции, 3 – аппроксимация контуром)

На рис. 2.9 изображена зависимость вычисленной интенсивности спектральной линии при двух значениях её ширины $w_0 = 19.6$ мкм (рис. 2.9, а) и 42 мкм (рис. 2.9, б) в случае, если диапазон интегрирования $\Delta = 3$ отсчета (или 42 мкм). Видно, что при смещении спектральной линии наблюдается модуляция интенсивности и относительное среднее квадратическое отклонение (**ОСКО**) интенсивности зависит не только от ширины линии, но и от способа её вычисления.

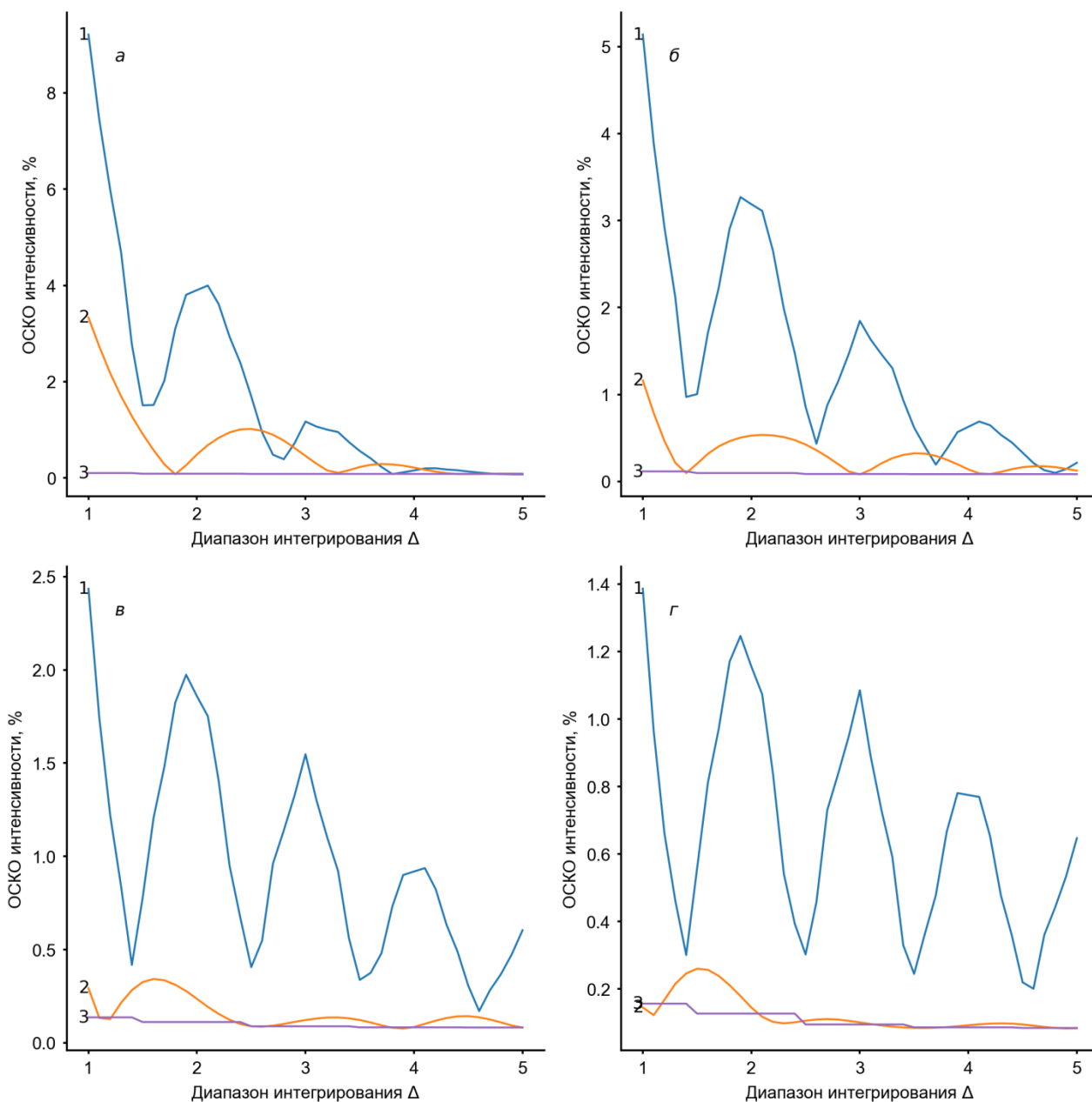


Рис. 2.10 Зависимость ОСКО интенсивности спектральной линии от диапазона интегрирования при различной ширине линии w_0 : а – 19.6, б – 28, в – 42 и г – 56 мкм (1 – интегрирование со ступенчатым способом интерполяции, 2 – интегрирование с линейным способом интерполяции, 3 – аппроксимация контуром)

На рис. 2.10 представлены зависимости ОСКО интенсивности линии от диапазона интегрирования при ширине линии $w_0 = 19.6, 28, 42$ и 56 мкм соответственно. На графиках видно, что ОСКО интенсивности зависит не только от способа вычисления, но и от диапазона интегрирования: даже при ступенчатой интерполяции существуют локальные минимумы ОСКО, при которых можно достигнуть существенно меньшей погрешности, а их

положение зависит от формы контура спектральной линии (аппаратной функции спектрального прибора).

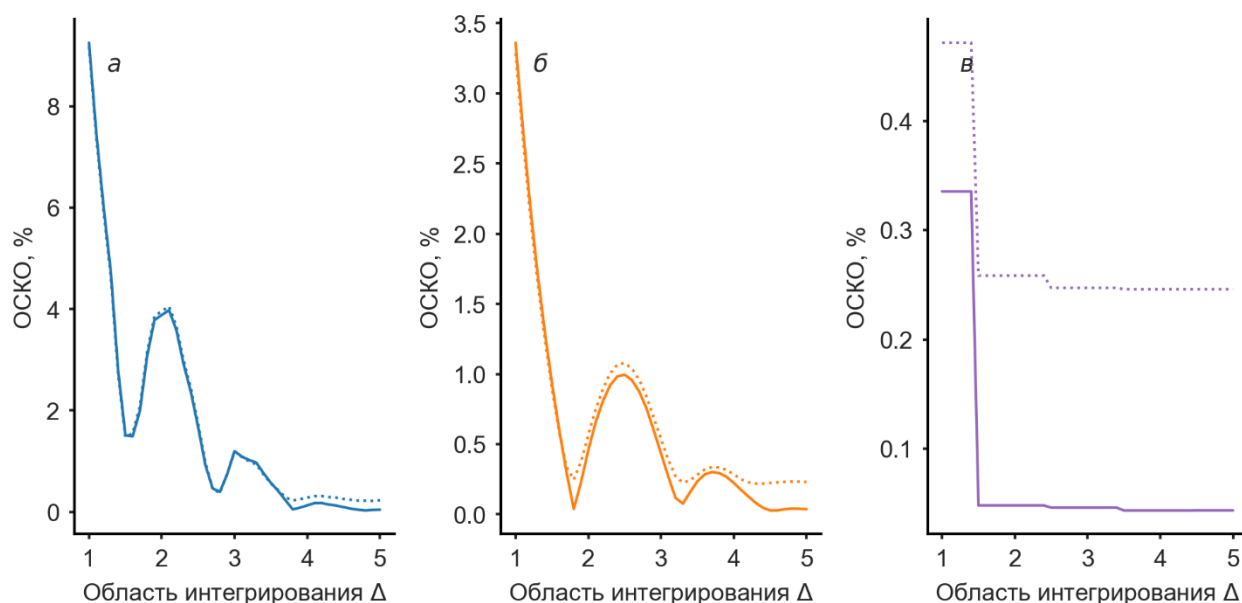


Рис. 2.11 Зависимость ОСКО интенсивности линии с 1 и 100 накоплениями при различных способах вычисления интенсивности: *а* – интеграл со ступенчатым способом интерполяции, *б* – интеграл с линейным способом интерполяции, *в* – аппроксимация контуром (пунктирной линией отмечена зависимость с 1 накоплением, непрерывной линией со 100 накоплениями)

На рис. 2.9 и рис. 2.10 видно, что вычисление интенсивности спектральной линии путем аппроксимации контуром аппаратной функции имеет существенно меньшее ОСКО вследствие дрейфа спектральной линии и практически не зависит от диапазона интегрирования. Однако уменьшение количества накоплений приводит к росту шума регистрируемого сигнала, что отражается на ОСКО интенсивности спектральной линии. На рис. 2.11 в качестве примера приведены ОСКО измеренной интенсивности линии с шириной $w_0 = 19.6$ мкм при 1 и 100 накоплений. Видно, что в случае одного накопления уровень погрешности при интегрировании с линейной интерполяцией (рис. 2.11, б) в диапазоне 1.6 отчёта и аппроксимацией контуром (рис. 2.11, в) сравним. При этом математическая сложность расчета контура аппаратной функции и интенсивности линии путем аппроксимации контуром существенно выше.

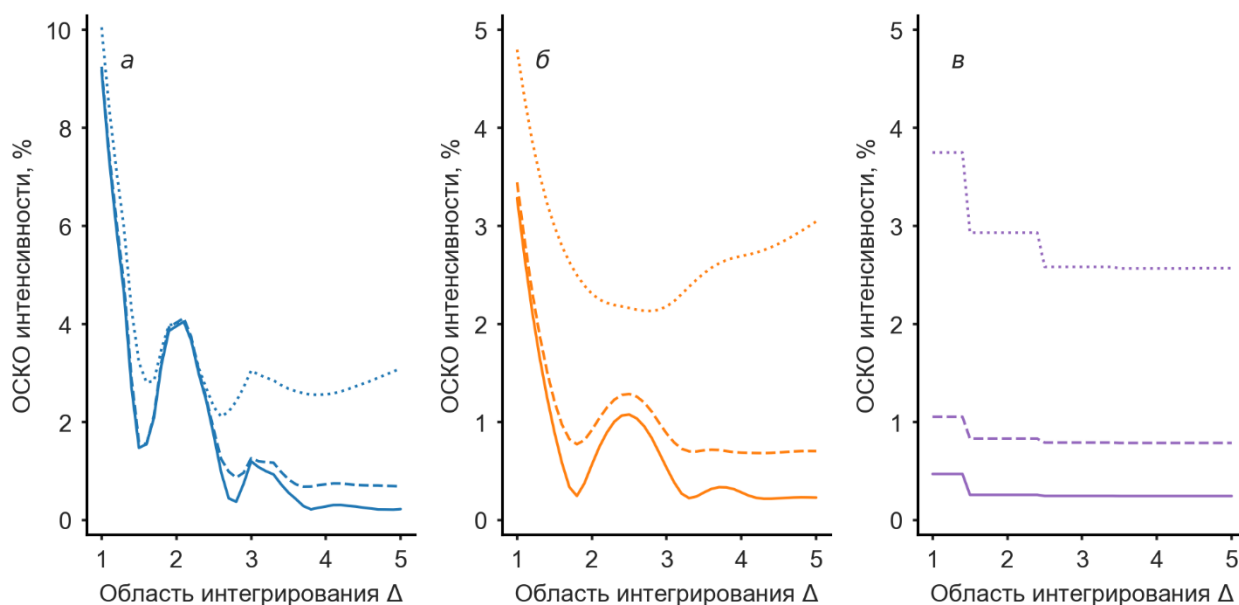


Рис. 2.12 Зависимость ОСКО измеренной интенсивности линии при интенсивности линии 1, 10 и 100 отн. ед. и различных способах вычисления интенсивности: *а* – интеграл со ступенчатым способом интерполяции, *б* – интеграл с линейным способом интерполяции, *в* – аппроксимация контуром (пунктирной линией отмечена зависимость полученная при интенсивности линии 1 отн. ед., прерывистой – 10 отн. ед., непрерывной – 100 отн. ед.)

Снижение интенсивности спектральной линии со 100 до 1 отн. ед. также приводит к росту ОСКО интенсивности. На рис. 2.12 видно, что вычисление интенсивности путем аппроксимации формой контура (рис. 2.12, *в*) дает в среднем результаты не лучше, чем простое интегрирование сигнала с линейной интерполяцией (рис. 2.12, *б*).

Таким образом, было показано, что линейный способ интерполяции приводит к существенному снижению влияния дрейфа спектральных линий на ОСКО интенсивности в сравнении со ступенчатым. Применение формы контура спектральной линии для вычисления интенсивности свободных от наложений спектральных линий нецелесообразно. В случае дрейфа спектра относительно линейного детектора излучения существует оптимальные диапазоны интегрирования (не равные целому количеству отсчетов), использование которых позволяет значительно снизить погрешность вычисления аналитического сигнала при малом диапазоне интегрирования.

Для проверки адекватности моделирования было проведено исследование систематической погрешности вычисления интенсивности на

экспериментальных данных, полученных на спектральном приборе Гранд-2 (полихр. I) при 10 накоплениях и интенсивностях линии около 185 и 130 отн. ед. (см. параграф 2.1).

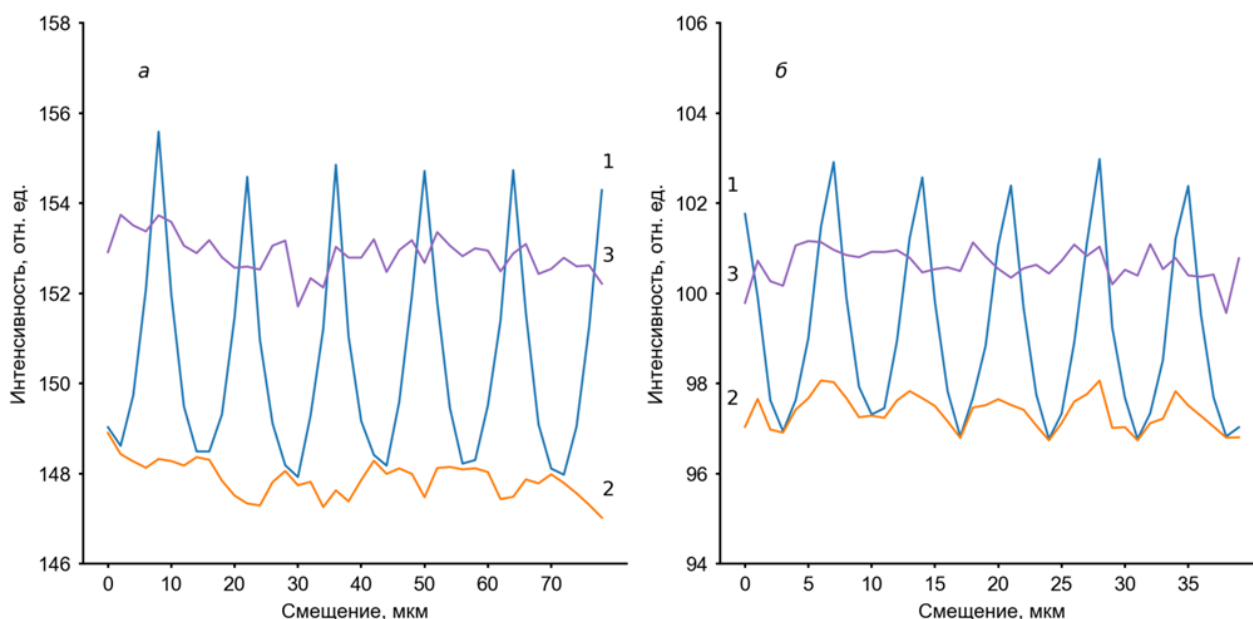


Рис. 2.13 Зависимость интенсивности спектральной линии от её смещения для детекторов: *а* – БЛПП-2000, *б* – БЛПП-4000 (1 – интегрирование со ступенчатым способом интерполяции, 2 – интегрирование с линейным способом интерполяции, 3 – аппроксимация контуром)

На рис. 2.13 представлена зависимость интенсивности линии от величины смещения при расчете интенсивности путем интегрирования со ступенчатым и линейным способом интерполяции, а также аппроксимации контуром формы линии. Область расчета интенсивности $\Delta = 3$ отсчета. Из графиков видно, что линейный способ интерполяции и аппроксимация контуром приводит, как и при моделировании, к существенному снижению разброса результатов измерения интенсивности для обоих типов детекторов.

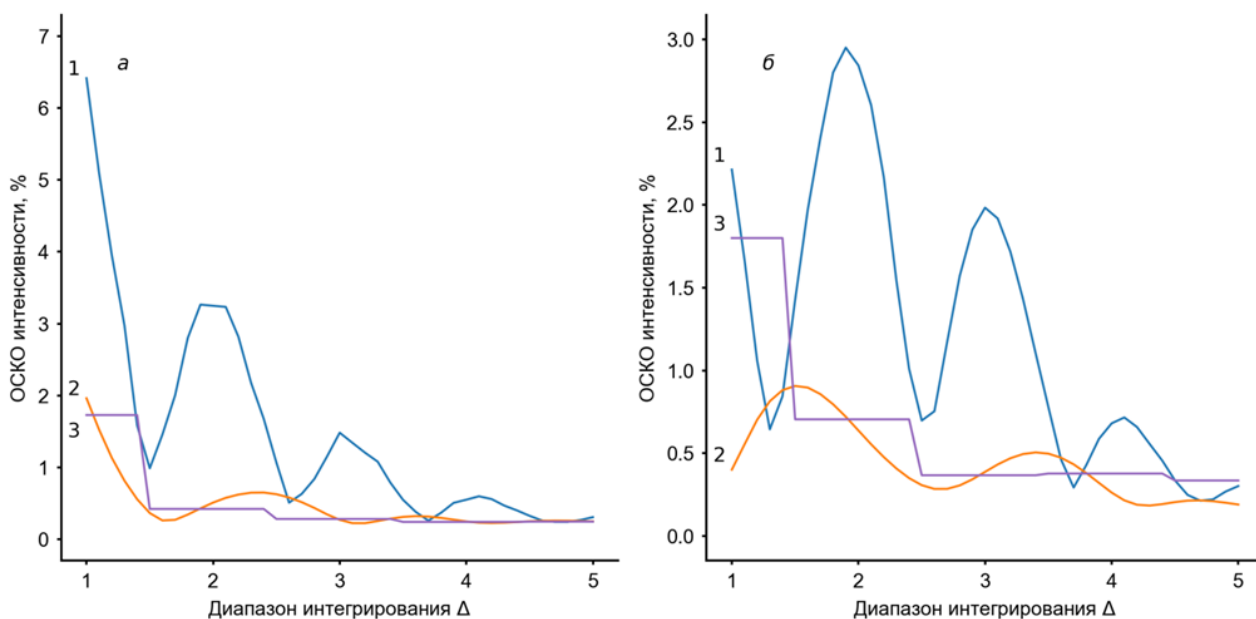


Рис. 2.14 Зависимость ОСКО интенсивности спектральной линии от области интегрирования Δ для детекторов: *a* – БЛПП-2000, *б* – БЛПП-4000 (1 – интегрирование со ступенчатым способом интерполяции, 2 – интегрирование с линейным способом интерполяции, 3 – аппроксимация контуром)

На рис. 2.14 видно, как и при моделировании, что использование линейного способа интерполяции дает существенно более низкую ОСКО интенсивности спектральной линии в сравнении со ступенчатым способом интерполяции и близкие значения при выборе оптимальной области интегрирования с СКО, полученным путем аппроксимации формой контура спектральной линии. Систематическая погрешность измерения аналитического сигнала, вызванная дрейфом спектра относительно фотоячеек линейного детектора, составляет не более 0.3 % при линейном способе интерполяции и размере диапазона интегрирования 1.6 и 2.7 отсчетов при использовании детекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 соответственно.

2.7 Обнаружение спектральных линий

Обнаружение спектральных линий в зарегистрированном спектре – актуальная задача, возникающая при автоматизации методов обработки спектров и вычисления аналитического сигнала. Обычно, в качестве критерия обнаружения линии выбирают уровень шума (стандартное отклонение), рассчитываемый по спектру холостой пробы. Однако, не всегда есть

возможность зарегистрировать спектр холостой пробы. А иногда такого спектра недостаточно. Например, в случае обработки атомно-абсорбционных спектров, зарегистрированных с разрешением во времени, уровень шума зависит от неселективного поглощения, которое изменяется в процессе регистрации.

Для решения задачи предлагается использовать критерий обнаружения линии, основанный на отношении сигнал-шум S/N и рассчитываемый с использованием модели шума выходного сигнала линейного детектора (см. параграф 1.4) по зарегистрированному спектру:

$$S/N = R_A/\sigma_{R_A}, \quad (2.10)$$

где R_A - амплитуда линии, σ_{R_A} - уровень шума. Тогда для обнаружения линии в атомно-эмиссионных спектрах:

$$R_A = I^{k_0} - (I^{k_l} + I^{k_r})/2, \quad (2.11)$$

$$\sigma_{R_A}^2 = (\sigma^{k_0})^2 + \frac{1}{4}(\sigma^{k_l})^2 + \frac{1}{4}(\sigma^{k_r})^2, \quad (2.12)$$

где k_0 - отсчет соответствующий максимуму линии, k_l и k_r - левая и правая точка фона соответственно, σ^k - шум выходного сигнала фотоячейки, рассчитываемый по формуле (1.5). Для обнаружения линии в атомно-абсорбционных спектрах формулы (2.11) и (2.12) принимают вид:

$$R_A = A^{k_0} - (A^{k_l} + A^{k_r})/2, \quad (2.13)$$

$$\sigma_{R_A}^2 = (\sigma_A^{k_0})^2 + \frac{1}{4}(\sigma_A^{k_l})^2 + \frac{1}{4}(\sigma_A^{k_r})^2, \quad (2.14)$$

где σ_A^k - шум сигнала поглощения, рассчитываемый по формуле (1.10). В случае, если S/N выше порогового значения (как правило, в качестве порогового значения выбирается константа величиной от 3 до 10), то последовательность отсчетов $[k_l; k_r]$ считается спектральной линией.

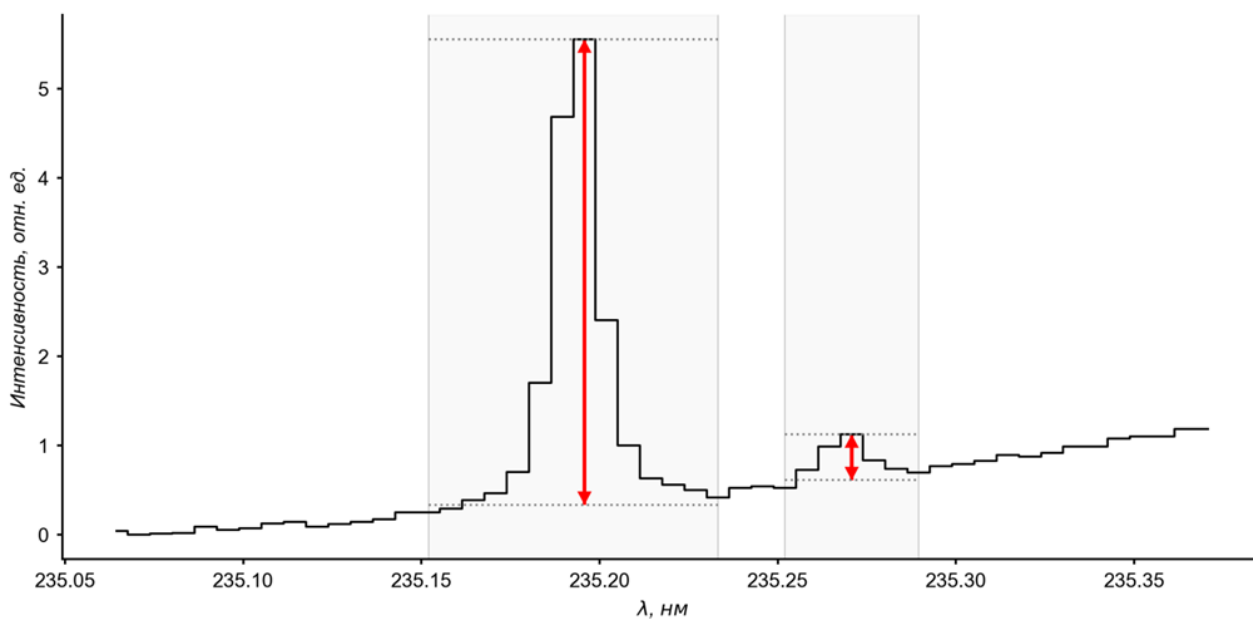


Рис. 2.15 Обнаружение спектральных линий в зарегистрированном атомно-эмиссионном спектре

На рис. 2.15 изображен участок спектра (*черным*), зарегистрированный детектором БЛПП-2000 (с 1 накоплением). В соответствии с выбранным порогом ($S/N = 3$), обнаружены две спектральные линии (*серым*) для которых амплитуда R_A (*красным*) составляет 5.22 и 0.51 отн. ед., уровень шума σ_{R_A} 0.06 и 0.03 отн. ед. соответственно.

Алгоритм обнаружения спектральных линий в зарегистрированных атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектрах работает с использованием модели шума (см. параграф 1.4) и величины выходного сигнала фотоячейки, что позволяет его использовать в методах обработки спектров (коррекции спектрального фона [42,58,59] и вычисления аналитического сигнала [60] в автоматическом режиме.

2.8 Выводы

Установлено, что на ширину спектральной линии в зарегистрированном спектре влияет не только шаг структуры линейного детектора, но и его апертурная характеристика, что приводит к ухудшению разрешения спектрального прибора. Исследована апертурная характеристика детекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 на длине волны 405 нм. Установлено, что

коэффициент взаимного влияния фотоячеек детектора БЛПП-2000 составляет 30 %, а БЛПП-4000 – 5 %.

Предложен метод восстановления оптического спектра на фоточувствительной поверхности линейного детектора по набору зарегистрированных спектров, каждый из которых смещён относительно предыдущего на доли шага расположения фотоячеек, 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.

Показано, что аппаратная функция спектрального прибора, представленная в виде свертки функции псевдо-Фойгта и прямоугольной апертурной характеристики, хорошо аппроксимирует контур спектральных линий, зарегистрированных линейным детектором в случае, если ширина линий меньше ширины аппаратной функции. А также предложен итерационный алгоритм вычисления параметров контура аппаратной функции по зарегистрированному спектру. Предложенная форма контура имеет малое количество параметров, что существенно снижает трудоемкость и время вычисления без потери точности аппроксимации спектральных линий. На этом основании предложена компьютерная модель и проведено математическое моделирование процесса регистрации спектров излучения линейным детектором, что позволило оценить погрешность вычисления аналитического сигнала существующими и предложенными ниже методами.

Предложен метод вычисления аналитического сигнала путем аппроксимации спектральной линии контуром аппаратной функции и

проведена оценка погрешности вычисления с использованием модели процесса регистрации. Данный метод вычисления имеет ограничение в виде условия, что контур спектральных линий определяется аппаратной функцией спектрального прибора. Установлено, что в случае отсутствия близлежащих мешающих линий, самопоглощения и «зашкаленных» отсчетов использование этого метода нецелесообразно в сравнение с линейной интерполяцией и интегрированием.

Предложен метод снижения систематической погрешности существующего метода вычисления интенсивности спектральной линии с малым количеством отсчетов, возникающей вследствие её дрейфа, путём линейной интерполяции и интегрирования в диапазоне, зависящим от формы контура спектральной линии. Показано, что выбор оптимального диапазона интегрирования 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, что позволит снизить погрешность до уровня менее 0.3 %.

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.

Глава 3. Применение компьютерной модели в практике атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа

В третьей главе рассмотрено применение разработанной модели процесса регистрации, методов обработки спектров и вычисления аналитического сигнала в АЭС с дуговым источником возбуждения и вводом дисперсной пробы методом просыпки-вдувания, а также ААС с источником излучения непрерывного спектра и ЭТА.

3.1 Атомно-эмиссионный спектрометр с дуговым возбуждением и вводом дисперсной пробы методом просыпки-вдувания

Атомно-эмиссионные спектры химических элементов характеризуются большим количеством спектральных линий и, в случае одновременного многоэлементного анализа (характерного для САЭС), существует высокая вероятность спектральных наложений на аналитическую линию химического элемента линий других (неопределяемых) элементов. Для решения этой задачи предложен метод математического разделения спектральных наложений и использованием контура аппаратной функции спектрального прибора, параметры которого могут быть вычислены по зарегистрированному спектру.

Регистрация спектров с разрешением во времени в САЭС позволяет определять концентрации элементов в широком диапазоне. При этом существует вероятность определения концентрации, превышающей верхнюю границу диапазона определения, которая ограничивается, как правило, либо инструментальными эффектами, либо самопоглощением спектральной линии. В АЭС в качестве инструментального эффекта, ограничивающего максимальную определяемую концентрацию, стоит рассмотреть «зашкаливание» выходных сигналов фотоячеек детектора излучения, когда их значения становятся выше максимального значения АЦП. Таким образом, встает задача расширения диапазона определения в сторону больших концентраций.

Предложен метод вычисления аналитического сигнала в случае регистрации спектра с «зашкаленными» отсчетами путем аппроксимации зарегистрированной спектральной линии аппаратной функцией прибора. В случае самопоглощения предложена модифицированная функция псевдо-Фойгта в которой, по аналогии с законом Бугера-Ламберта, был добавлен множитель, описывающий самопоглощение.

Разработан способ определения содержания элементов и форм их присутствия в дисперсной пробе и её гранулометрического состава (вычисления пробности и стехиометрических коэффициентов отдельных сцинтилляционных вспышек).

Вычисление аналитического сигнала в случае спектральных наложений

Как правило, для расчёта содержания определяемых элементов используют аналитические линии, свободные от спектральных наложений линий других (неопределяемых) элементов. Однако, большое количество спектральных линий, что характерно для атомно-эмиссионных спектров, приводят к множественным наложениям линий разных элементов и нередко в требуемом диапазоне концентраций свободные от наложений аналитические линии отсутствуют. Использование классических методов разделения спектральных линий разных элементов затруднено ввиду малого количества отсчетов на линию.

Разделение аналитической линии и мешающих возможно математическими методами, если известна форма контура спектральных линий. Обычно параметры контуров линий определяют на этапе разработки методики [35,41], но в случае, если ширина контура спектральных линий меньше ширины аппаратной функции спектрального прибора, то в окрестности аналитической линии форма контура зарегистрированных линий определяется контуром аппаратной функции $F^S(x)$ параметры которой могут быть вычислены методом, рассмотренным в параграфе 2.4.

Аппроксимация происходит путем минимизации СКО:

$$\operatorname{argmin}_R [\sum_{k \in \mathcal{K}} (I^k - \sum_i R_i \cdot F^S(x^k - x_i))^2]^{1/2}, \quad (3.1)$$

где R_i и x_i – интенсивность и положение центра линий, находящихся в рассматриваемой окрестности \mathcal{K} , соответственно.

Проверка адекватности метода

Испытание предлагаемого метода были проведены на модельных данных.

Определение входных параметров моделирования

Было проведено моделирование процесса регистрации спектров на спектральном приборе Гранд-2 (полихр. I, разрешение 6.2 пм при входной щели 15 мкм) [22] с анализатором МАЭС [61] и линейными детекторами БЛПП-2000. Аппаратная функция спектрального прибора $F^S(x)$ была определена по зарегистрированному спектру путем аппроксимации множества найденных линий функцией псевдо-Фойгта (см. параграф 2.4): $w = 28.63$ мкм, $a = -0.18$, $r = 0.47$. Всего было смоделировано 100 спектров (по 10 накоплений) для каждого положения аналитической линии.

Интенсивности спектральных линий (аналитической и двух мешающих) были взяты с соотношением 1:4:2 соответственно. Расстояние между аналитической и мешающими линиями Δ варьировалось от 0.5 отсчета (2.9 пм) до 2.5 отсчетов (14.5 пм), расстояние между мешающими линиями было фиксировано и составляло 5 отсчетов (29 пм). Считается, что относительное положение спектральных линий известно с высокой точностью (например, из базы спектральных линий [8,62]). Положение линий относительно детектора излучения определяется погрешностью калибровки по длине волны и, как правило, составляет около 0.2 отсчета [27]. Таким образом, при вычислении аналитического сигнала происходила оптимизация по четырем неизвестным: x_0 – положение группы линий относительно детектора излучения и R_i – интенсивность трех спектральных линий.

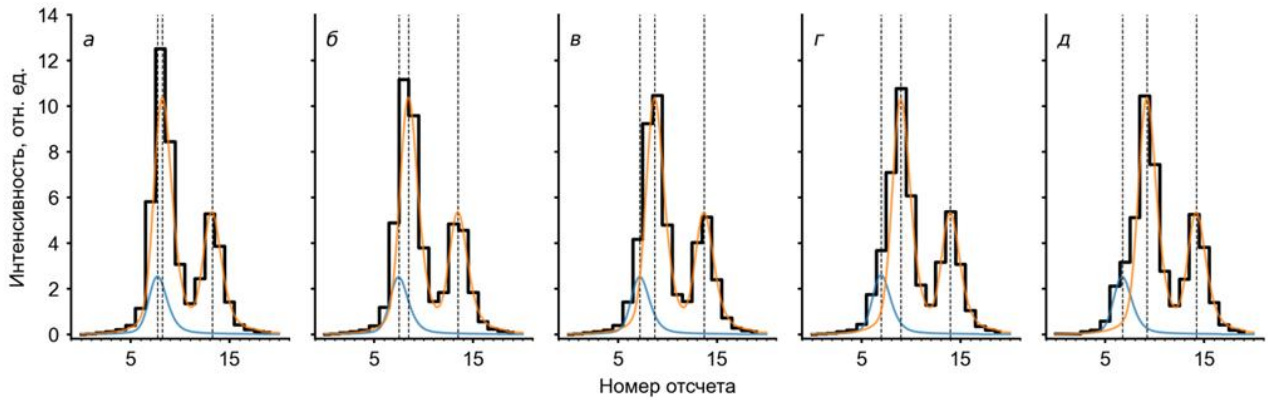


Рис. 3.1 Участок спектра при разном расстоянии между аналитической и мешающей линиями: а – 0.5, б – 1.0, в – 1.5, г – 2.0, д – 2.5 отсчета

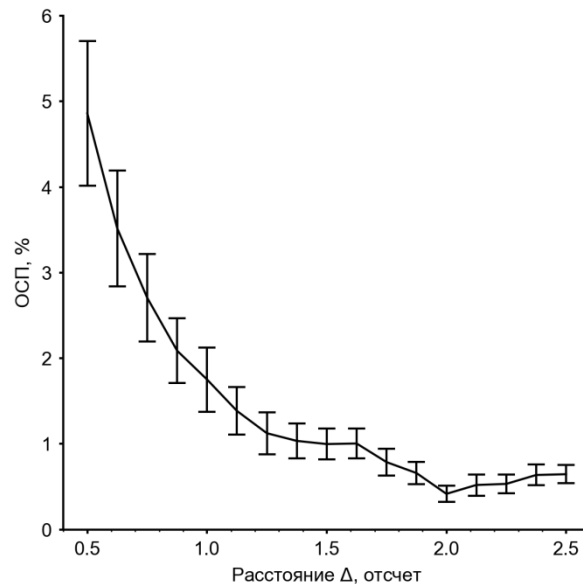


Рис. 3.2 Зависимость относительной систематической погрешности от расстояния между аналитической и мешающими линиями

Разделение аналитической линии и мешающих

На рис. 3.1 изображен модельный участок спектра (*черным*) при разных расстояниях между аналитической линией (*синим*) и мешающими (*оранжевым*). Видно (см. рис. 3.1, а), что при расстоянии 0.5 отсчета (2.9 пм) центры (*пунктиром*) аналитической и мешающей линий практически накладываются, а относительная систематическая погрешность (рис. 3.2) составляет около 5 ± 1 % при уровне значимости $\alpha = 0.01$ ($\nu = 99$). С увеличением расстояния погрешность снижается до уровня, определяемого шумами системы регистрации.

Таким образом, если известна форма контура спектральных линий, то возможно измерение интенсивности аналитической линии, на которую накладывается мешающая. ОСКО результата измерения зависит от расстояния между аналитической и мешающей линиями, а также от соотношения их интенсивностей. ОСКО результатов измерения может быть оценено с использованием модели процесса регистрации.

Вычисление аналитического сигнала в случае «зашкаливания» отсчетов детектора

В случае 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. Однако, если ширина контура спектральной линии меньше ширины аппаратной функции, то восстановление величины аналитического сигнала R возможно путем аппроксимации зарегистрированной спектральной линии контуром аппаратной функции (2.9). Стоит отметить, если в области аппроксимации \mathcal{K} присутствует «зашкаленные» отсчеты, то они маскируются.

Проверка адекватности метода

Испытание предлагаемой функции были проведены на данных, полученных в работе [29].

Экспериментальная установка

В спектральном приборе Гранд-2 [22] с анализатором МАЭС [61] и линейными детекторами БЛПП-2000 регистрировался набор спектров с разным времени экспозиции t . Время экспозиции t изменялось от 10 до 5000 мс (≈ 2.7 порядка). В качестве стабильного во времени источника излучения использована лампа с полым катодом ЛСП6-Э (Cu, Zn) [26].

Определение входных параметров метода

Аппаратная функция спектрального прибора $F^S(x)$ была определена по зарегистрированному спектру путем аппроксимации множества найденных линий функцией псевдо-Фойгта (см. параграф 2.4): $w = 28.63$ мкм, $a = -0.18$, $r = 0.47$. Использовались спектральные линии амплитудой больше 1 % без «зашкаленных» и двойных (слившихся) линий.

Вычисление интенсивности «зашкаленной» аналитической линии

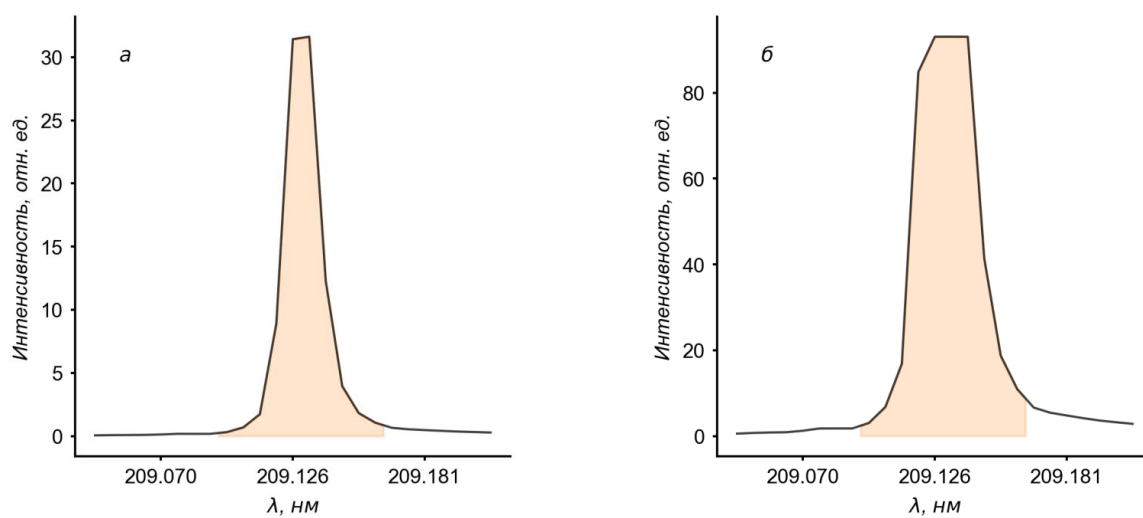


Рис. 3.3 Вычисление интенсивности спектральной линии путем интегрирования по 10 отсчетам при разном времени экспозиции: *а* – 25 мс, *б* – 250 мс

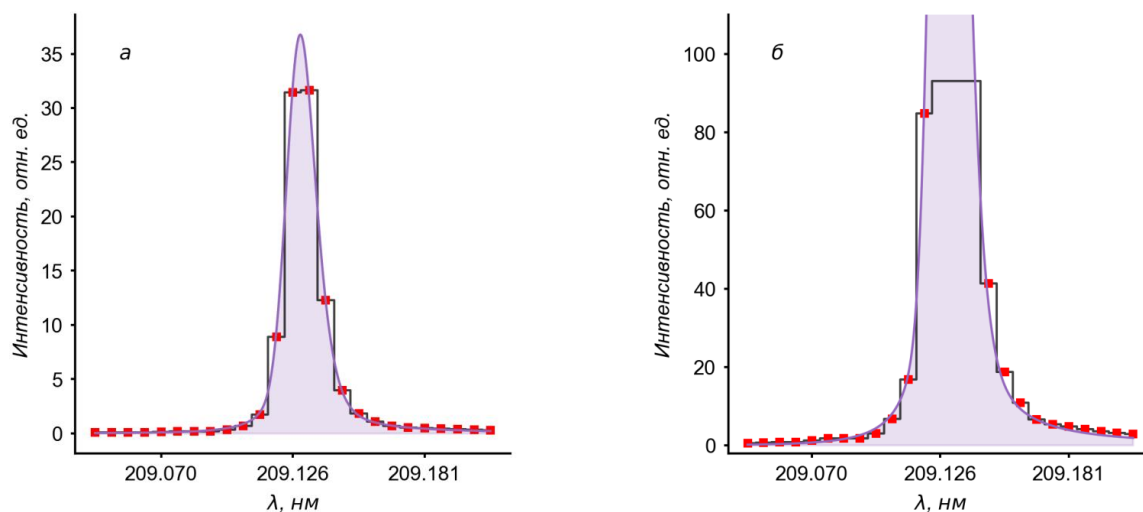


Рис. 3.4 Вычисление интенсивности спектральной линии путем аппроксимации контуром аппаратной функции $F^S(x)$ при разном времени экспозиции: *а* – 25 мс, *б* – 250 мс

Примеры вычисления интенсивности спектральной линии путем интегрирования по 10 отсчетам (обычно используемый способ вычисления аналитического сигнала) и предложенным способом аппроксимации контуром

аппаратной функции $F^S(x)$ приведены на рис. 3.3 и рис. 3.4 соответственно. С увеличением времени экспозиции вершина зарегистрированной линии (см. рис. 3.3, б) становится плоской (вследствие «зашкаливания» выходных сигналов детектора), что приводит к замедлению роста измеренной путем интегрирования интенсивности. Однако при измерении интенсивности линии путем аппроксимации «зашкаленные» отсчеты маскируются (см. рис. 3.4) и не участвуют в вычисление.

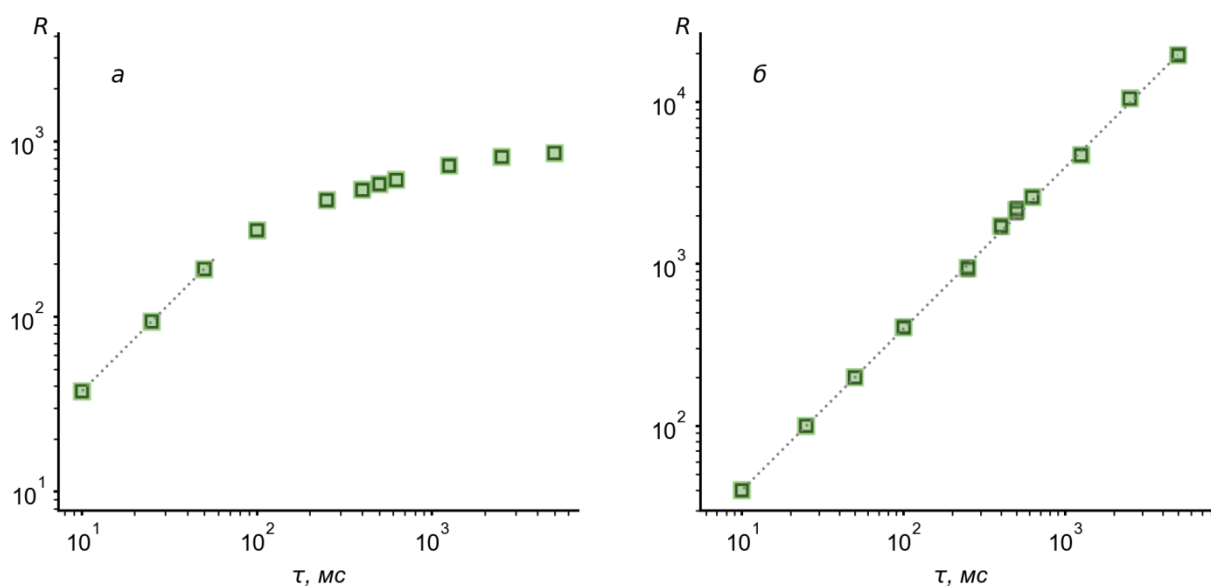


Рис. 3.5 Градуировочный график при разных способах вычисления аналитического сигнала: а – интеграл, б – аппроксимация контуром

На рис. 3.5 показаны градуировочные графики, построенные по аналитическому сигналу, вычисленному указанными методами, где в качестве концентрации используется время экспозиции. Видно (см. рис. 3.5, б), что аналитический сигнал R , вычисленный путем аппроксимации контуром аппаратной функции $F^S(x)$ имеет верхнюю границу линейного диапазона графика на 2 порядка выше при систематической погрешности менее 10 %.

Вычисление аналитического сигнала в случае самопоглощения спектральной линии

В случае если аналитический сигнал регистрируется в широком диапазоне концентраций, то для некоторых аналитических линий наблюдается самопоглощение. С практической точки зрения с ростом концентрации

величина коэффициента b в уравнение (1.1) снижается, и градуировочный график (1.2) перестает иметь линейную форму, что ограничивает рабочий диапазон определения элемента. Следовательно, требуется выбрать другую аналитическую линию, что не всегда просто, а в некоторых случаях невозможно (например, в случае определения концентрации Cu, Ag, Zn).

Для решения этой проблемы автором в работе [60] был предложен метод вычисления аналитического сигнала путем аппроксимации спектральной линии модифицированной функцией псевдо-Фойгта, в которой по аналогии с законом Бугера-Ламберта, был добавлен множитель описывающий самопоглощение:

$$f(x, \alpha, \sigma_\alpha) = F^S(x) \cdot 10^{-f_\alpha(x, \alpha, \sigma_\alpha)}, \quad (3.2)$$

$$f_\alpha(x, \alpha, \sigma_\alpha) = \alpha \frac{\sigma_\alpha}{1 + (x - x_0)^2 / \sigma_\alpha^2}, \quad (3.3)$$

где x_0 – положение спектральной линии (мкм), $F^S(x)$ – контур аппаратной функции (2.1), α – коэффициент самопоглощения, σ_α – ширина контура самопоглощения.

Аппроксимация происходит путем минимизации СКО методом градиентного спуска:

$$\operatorname{argmin}_{R, \alpha, \sigma_\alpha} \left[\sum_{k \in \mathcal{K}} \left(I^k - R \cdot f(x^k - x_0, \alpha, \sigma_\alpha) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (3.4)$$

где x_0 – положение центра спектральной линии, \mathcal{K} – область аппроксимации.

Проверка адекватности метода

Экспериментальная установка

Испытание предлагаемой функции аппроксимации линии проведены на спектральном комплексе «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС [61] и линейными детекторами БЛПП-2000.

Процедура

Спектры регистрировали при оптимальных режимах работы установки «Поток» [63]: дуга переменного непрерывного тока ± 22 А с частотой 100 Гц; обжиг электродов – 30 А в течение 2 с. Навеска 150 мг исследуемого образца равномерно рассыпалась на транспортёре и подавалась в дуговой разряд со скоростью 13 мм/с. Регистрация интегрального спектра производилась в течении 16.5 с при базовом времени экспозиции 5 мс.

Стандартные образцы

Табл. 3.1 Список используемых стандартных образцов

№ по реестру	Индекс СО	Тип СО	Аттестованное или рекомендованное содержание Cu, % мас
	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 0	Гранит	0.0003
	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 1	Гранит	0.0006
	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 2	Гранит	0.0013
	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 3	Гранит	0.0033
ГСО 4322-88	ДВГ	Гранит грейзенизированный	0.004
ГСО 8670-2005	СГД-2а	Эссекитовое габбро	0.00580
	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 4	Гранит	0.01
	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 5	Гранит	0.03
ГСО 8076-94		Песчаник	0.036
ГСО 8488-2003	СО-24	Руда золото-серебряная	0.047
ГСО 5912-91		Хвосты отвальные руды медномолибденовой	0.062
ГСО 6585-93		Руда золотосодержащая	0.064
ГСО 7025-93		Руда молибденовая	0.077
	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 6	Гранит	0.1
ГСО 8077-94		Песчаник медистый	0.11
ГСО 5909-91		Руда медно-молибденовая	0.264
	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 7	Гранит	0.3
ГСО 8078-94		Руда полиметаллическая	0.38
ГСО 8079-94		Руда полиметаллическая	0.73
ГСО 8779-2006	СО-33	Руда полиметаллическая	0.88
	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 8	Гранит	1
ГСО 9976-2011	Р35	Руда сульфидная медная типа МВ	1.65
ГСО 5910-91		Черновой молибденовый концентрат руды медно-молибденовой	4.22
ГСО 6277-91		Свинцовый концентрат	5.02
ОСО 202-90	РСР-1	Руда сульфидная полиметаллическая	10.3
ГСО 5913-91		Хвосты селективной флотации руды медно-молибденовой	11.77
ГСО 2891-84		Концентрат медный	40.4

В табл. 3.1 в порядке возрастания концентрации Cu указаны использованные для градуировки комплекса СО горных пород, руд и песчаников.

Определение входных параметров метода

Аппаратная функция спектрального прибора $F^S(x)$ была определена по зарегистрированному спектру путем аппроксимации множества найденных линий функцией псевдо-Фойгта (2.2): $w = 26.70$ мкм, $a = 0$, $r = 0.33$.

Вычисление интенсивности аналитической линии с самопоглощением

В качестве анализируемых линий были выбраны: Cu 327.3954 нм, Cu 324.7532 нм, Pb 287.3311 нм, Ni 305.0818 нм и Mo 313.2594 нм.

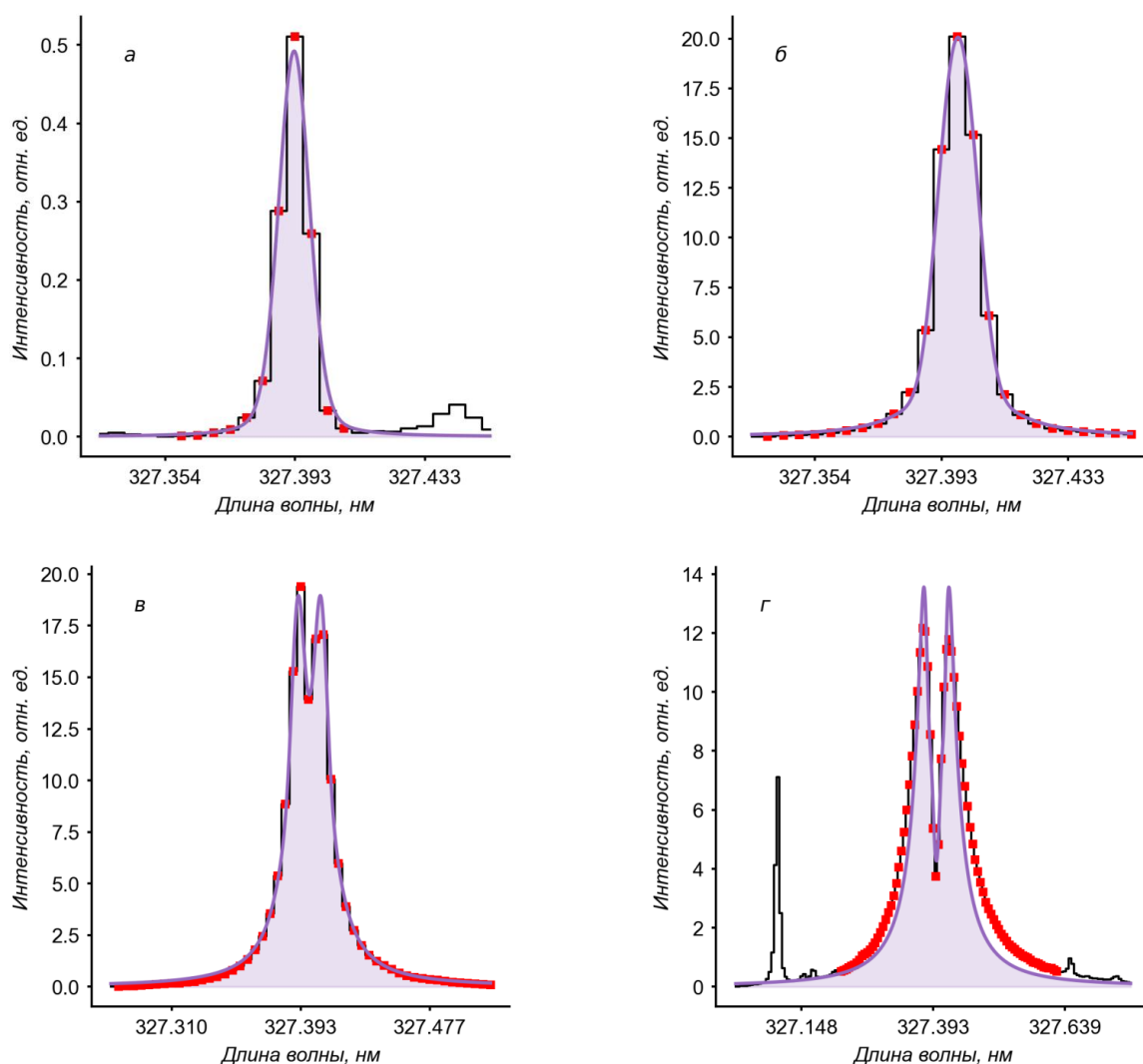


Рис. 3.6 Участок спектра в окрестности линии Cu 327.3954 нм: зарегистрированный спектр отмечен черным цветом, форма контура – фиолетовым, отсчеты, по которым проводилась аппроксимация – красным

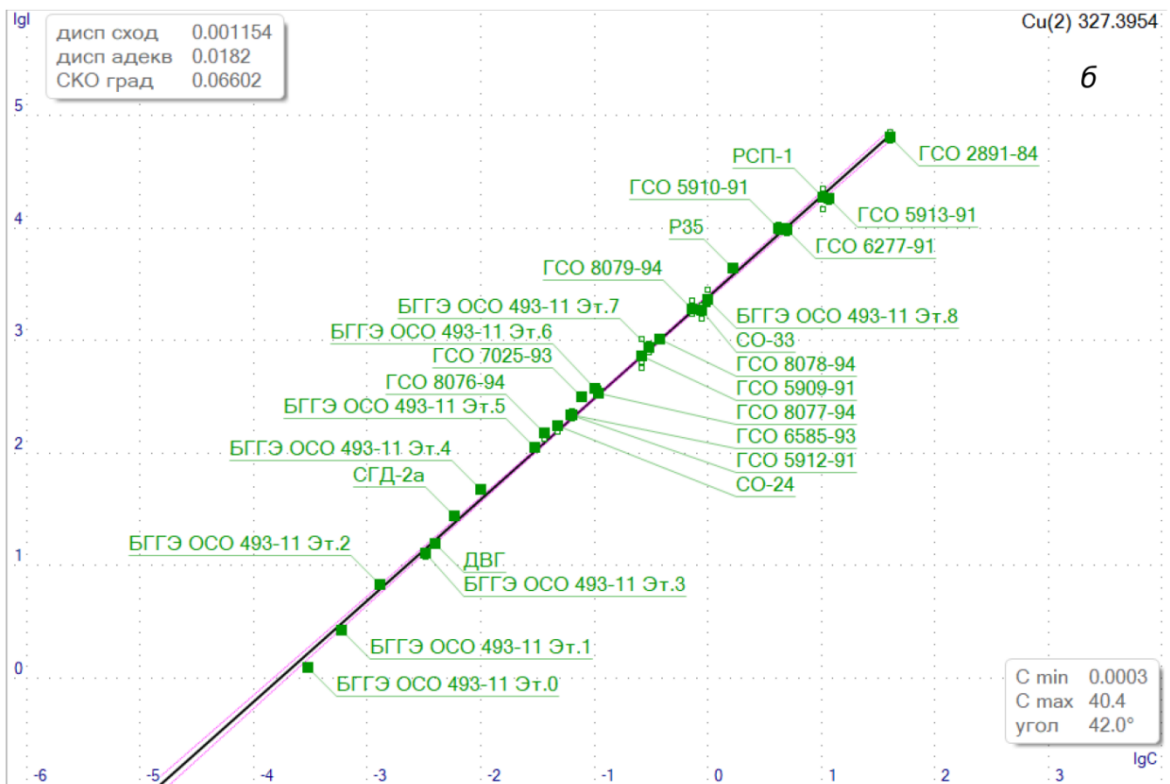
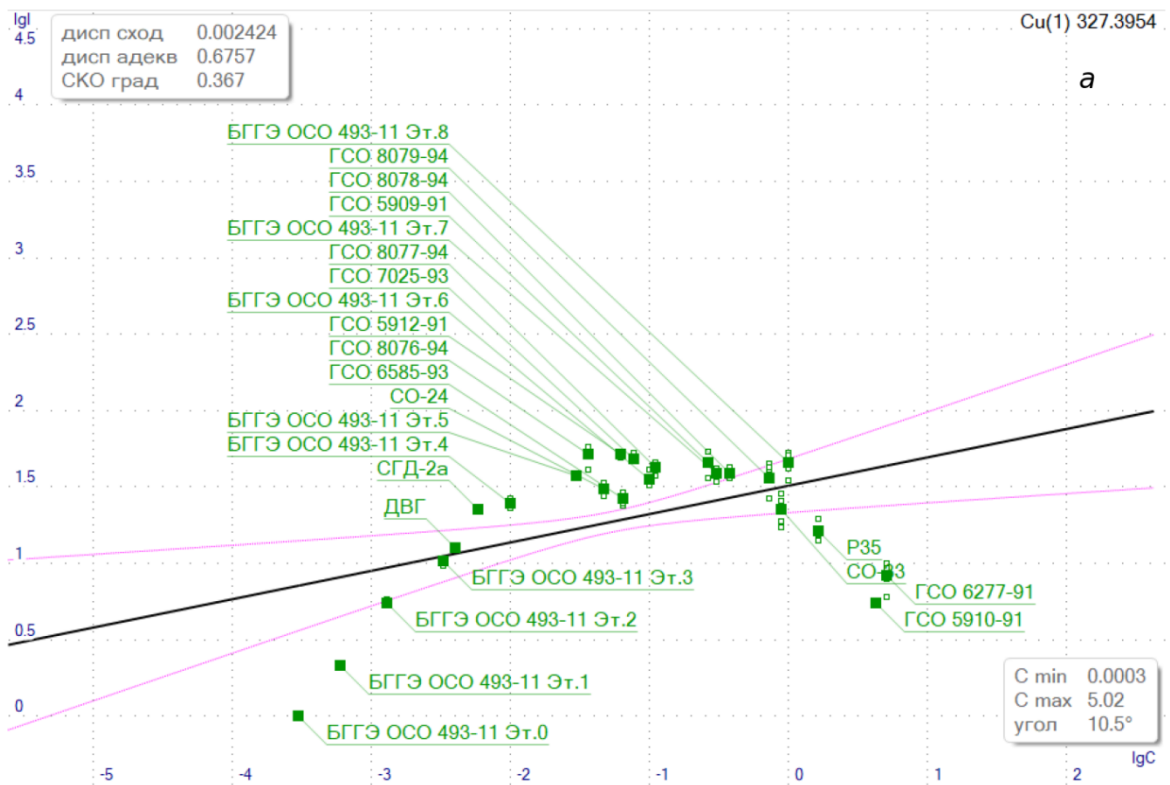


Рис. 3.7 Градуировочный график Cu 327.3954 нм: а – вычисленный интегрированием по трём фотоячейкам вблизи максимума линии, б – вычисленный путём аппроксимации линии модифицированной функцией псевдо-Фойгта

На рис. 3.6 для примера изображены спектры в окрестности линии Cu 327.3954 нм, зарегистрированные при разных концентрациях меди и соответствующие контуры, параметры которых вычислены МНК. Видно, что уже с концентрации 0.062 % мас (рис. 3.6, б) спектральная линия уширяется, а при концентрациях выше 0.264 % мас (рис. 3.6, в) хорошо заметно самопоглощение. Стоит отметить, что для маскирования мешающих линий (рис. 3.6, а, г) был использован метод, предложенный в параграфе 2.7. На рис. 3.7 показаны градуировочные графики, построенные по интегральным спектрам СО: расчёт интенсивности проводился интегрированием по трём фотоячейкам вблизи максимума линии (рис. 3.7, а) и путём аппроксимации линии модифицированной функцией псевдо-Фойгта (рис. 3.7, б). Вычисление интенсивности путём аппроксимации линии увеличил диапазон определяемый концентраций примерно на 4 порядка. Угол наклона графика составил 42° и СКО градуировки 0.066 (рис. 3.7, б).

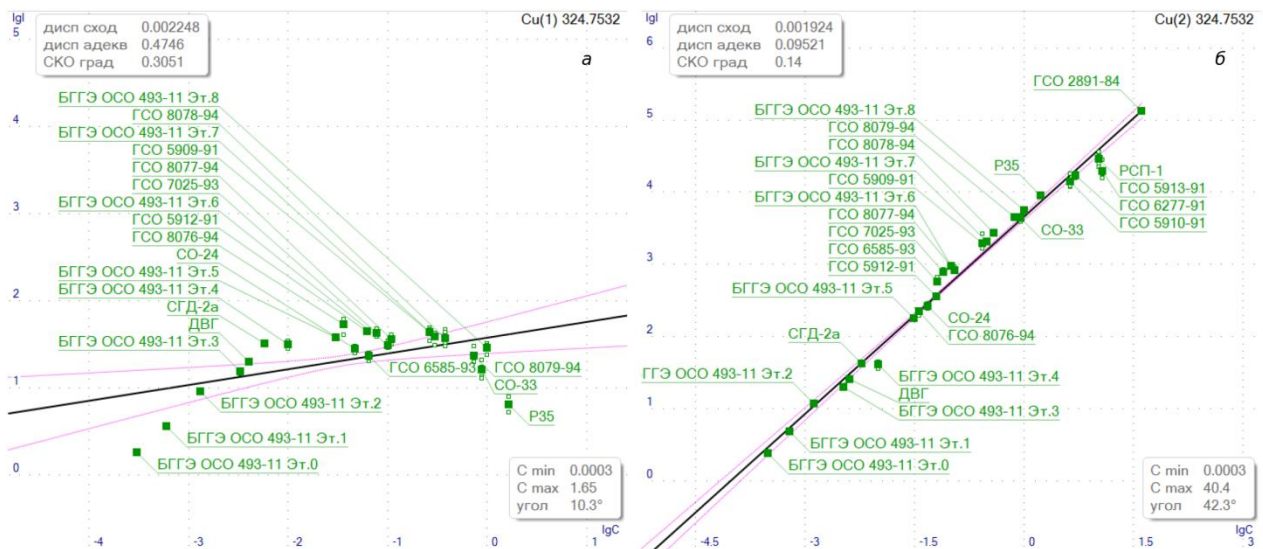


Рис. 3.8 Градуировочный график Cu 324.7532 нм: а – вычисленный интегрированием по трём фотоячейкам вблизи максимума линии, б – вычисленный путём аппроксимации линии модифицированной функцией псевдо-Фойгта

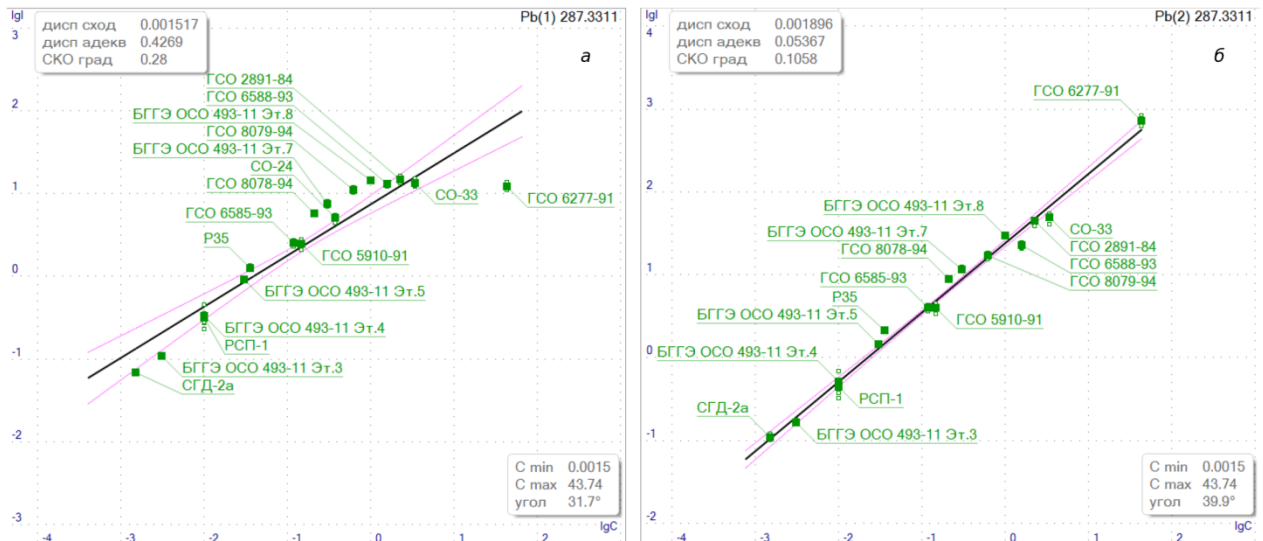


Рис. 3.9 Градуировочный график $\text{Cu } 324.7532 \text{ нм}$: а – вычисленный интегрированием по трём фотоячейкам вблизи максимума линии, б – вычисленный путём аппроксимации линии модифицированной функцией псевдо-Фойгта

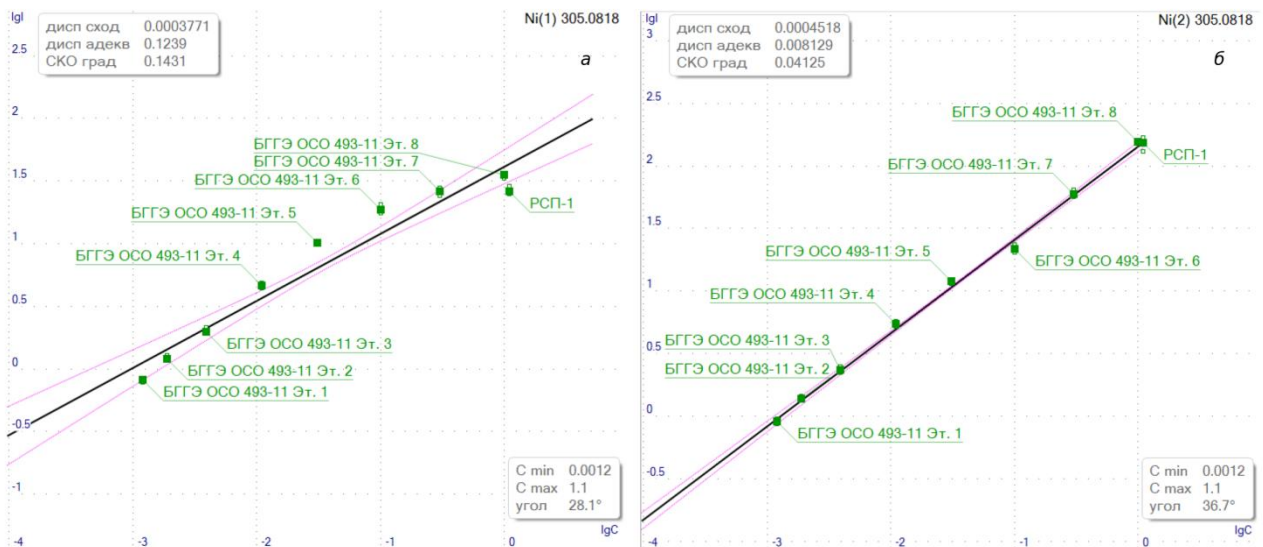


Рис. 3.10 Градуировочный график $\text{Ni } 305.0818 \text{ нм}$: а – вычисленный интегрированием по трём фотоячейкам вблизи максимума линии, б – вычисленный путём аппроксимации линии модифицированной функцией псевдо-Фойгта



Рис. 3.11 Градуировочный график Mo 317.0343 нм: а – вычисленный интегрированием по трём фотоячейкам вблизи максимума линии, б – вычисленный путём аппроксимации линии модифицированной функцией псевдо-Фойгта

Для остальных спектральных линий диапазон определяемых концентраций увеличился на 4, 2.3, 2.1 и 1.6 порядка соответственно (рис. 3.8 - рис. 3.11).

3.2 Атомно-абсорбционный спектрометр с источником непрерывного спектра и электротермическим атомизатором

Построена компьютерная модель процесса регистрации спектров и вычисление аналитического сигнала в ААС с источником излучения непрерывного спектра и ЭТА, учитывающая параметры линии поглощения и аппаратной функции спектрального прибора, интенсивность источника излучения, уровень рассеянного в приборе излучения и другие факторы. Разработано программное обеспечение на языке Python для его моделирования.

Путем проведения моделирования установлено влияние параметров спектрометра (уровень рассеяния, неселективного поглощения, аппаратной функции и разрешения спектрального прибора, апертурной характеристики детектора) на метрологические характеристики результатов анализа (предел обнаружения, воспроизводимость и правильность определения, а также диапазон определения).

Предложен способ обработки атомно-абсорбционных спектров для вычисления спектрального фона (неселективного поглощения) путем аппроксимации спектра методом с обратной связью, в основе которого лежит алгоритм Савицкого-Голая.

Компьютерная модель процесса регистрации атомно-абсорбционных спектров

Результаты исследования предложенной компьютерной модели процесса регистрации атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения и ЭТА приведены в работе [64].

На этапе атомизации свободные атомы элемента поглощают излучение источника непрерывного спектра на резонансных длинах волн. Для простоты предположим, что процесс стационарен во времени, тогда спектр прошедшего сквозь атомный пар излучения в окрестности резонансной длины волны λ_0 может быть записан в следующем виде:

$$I(\lambda) = I_s(\lambda) + [I_0(\lambda) - I_s(\lambda)] \cdot 10^{-[B(\lambda)+A(\lambda-\lambda_0)]}$$

где $I_0(\lambda)$ - интенсивность источника непрерывного спектра, $I_s(\lambda)$ - интенсивность рассеянного излучения внутри спектрального прибора, пропорциональная интегралу по λ интенсивности источника непрерывного спектра, $B(\lambda)$ - неселективное поглощение, $A(\lambda)$ - профиль контура линии поглощения.

Тогда зарегистрированный спектр прошедшего сквозь атомный пар излучения, полученный с использованием линейного детектора, можно рассчитать, воспользовавшись формулами (2.6) и (2.7).

Сигнал поглощения рассчитывается по формуле (1.9). Стандартное отклонение сигнала поглощения можно оценить по формуле:

$$\sigma_A^k = \frac{1}{\ln 10} \sqrt{\left(\frac{\sigma_I^k}{I^k}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{I_0}^k}{I_0^k}\right)^2}$$

Аналитический сигнал R рассчитывается путем интегрирования сигнала поглощения (1.8) с линейным способом интерполяции (2.8).

В окрестности аналитической линии интенсивность источника непрерывного спектра можно считать постоянной $I_0(\lambda) = I_0$, интенсивность рассеянного излучения внутри спектрального прибора $I_s(\lambda)$ и неселективное поглощение $B(\lambda)$ можно описать константами α и β соответственно:

$$I_s(\lambda) = \alpha I_0$$

$$B(\lambda) = \beta$$

Проверка адекватности моделирования

Проверка адекватности моделирования проводилась путём сравнения расчётных данных с экспериментальными, полученными на спектрометре «Гранд-ААС».

Экспериментальная установка

Экспериментальная установка представляет собой атомно-абсорбционный спектрометр с источником излучения непрерывного спектра и электротермической атомизацией «Гранд-ААС» [16,65]. Разрешение спектрометра при входной щели 15 мкм составляет 7 и 20 пм в спектральных диапазонах 190-350 и 350-855 нм для полихроматора I и II соответственно. В данной работе спектральный диапазон полихроматора II был смещен в коротковолновую область с целью одновременной регистрации линии Ag 338.289 нм на обоих полихроматорах. Регистрация спектров осуществляется одновременно 29-ю линейными детекторами БЛПП-4000. В качестве источника излучения используется лазерная плазма в ксеноне XWS-65 [66]. Атомизация производится в графитовой печи продольного нагрева с пиролитическим покрытием.

Стандартные образцы

В качестве градуировочных растворов использовалась смесь многоэлементных стандартов (в соотношении 1:1):

- МЭС-1 (СОП 15608-2014): Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Na, Cr, Zn, K, P – 50 мг/л, Li – 10 мг/л в 0,5 моль/л HNO₃;

- МЭС-3 (СОП 15616-2014): As, Sn, Rb, Pb, Sb, Te, Se – 50 мг/л, Ba, Sr – 20 мг/л, Be, Ag, Au – 10 мг/л, Hg – 5 мг/л в 0,5 моль/л HNO₃.

Градуировочные растворы готовили путем двукратного разбавления смеси стандартов в диапазоне 0,153 – 10000 мкг/л. В качестве разбавителя использовалась разбавленная до концентрации 1,5 % деионизированной водой перегнанная ОСЧ азотная кислота.

Процедура

Табл. 3.2 Температурная программа

Шаг	Время, с	Температура, °С	Газ, л/мин
Сушка	60	90	1
Пиролиз	30	500	1
Атомизация	2	2400	0
Очистка	1	2500	1

Объём дозирования составлял 20 мкл. В табл. 3.2 приведена температурно-временная программа, в соответствии с которой осуществлялся нагрев атомизатора.

Регистрация спектров проводилась с временем базовой экспозиции 1 мс. Непрерывный спектр источника излучения I_0^k регистрировался непосредственно перед выполнением температурно-временной программы путем усреднения по 2000 измерениям. На этапе атомизации записывалась последовательность из 200 сигналов I^k , каждый из которых усреднён по 10 последовательным измерениям. Вычисление аналитического сигнала поглощения осуществлялось интегрированием линии по длине волны по трем фотоячейкам в максимуме сигнала по времени [57], диапазон интегрирования составил 3 отсчета ($\Delta = 21$ мкм).

Определение входных параметров моделирования

Проверку адекватности модели покажем на примере линии Ag 338.289 нм для которой определим входные параметры моделирования.

Полная ширина на полувысоте контура Фойгта линии поглощения составила 1.755 нм (1.206 нм и 0.927 нм для доплеровского и столкновительного контуров соответственно). Таким образом, параметры профиля псевдо-Фойгта контура поглощения составили: $w = 4.28$ мкм и $w = 1.57$ мкм (для полихроматора I и II соответственно), $a = 0$, $r = 0.58$.

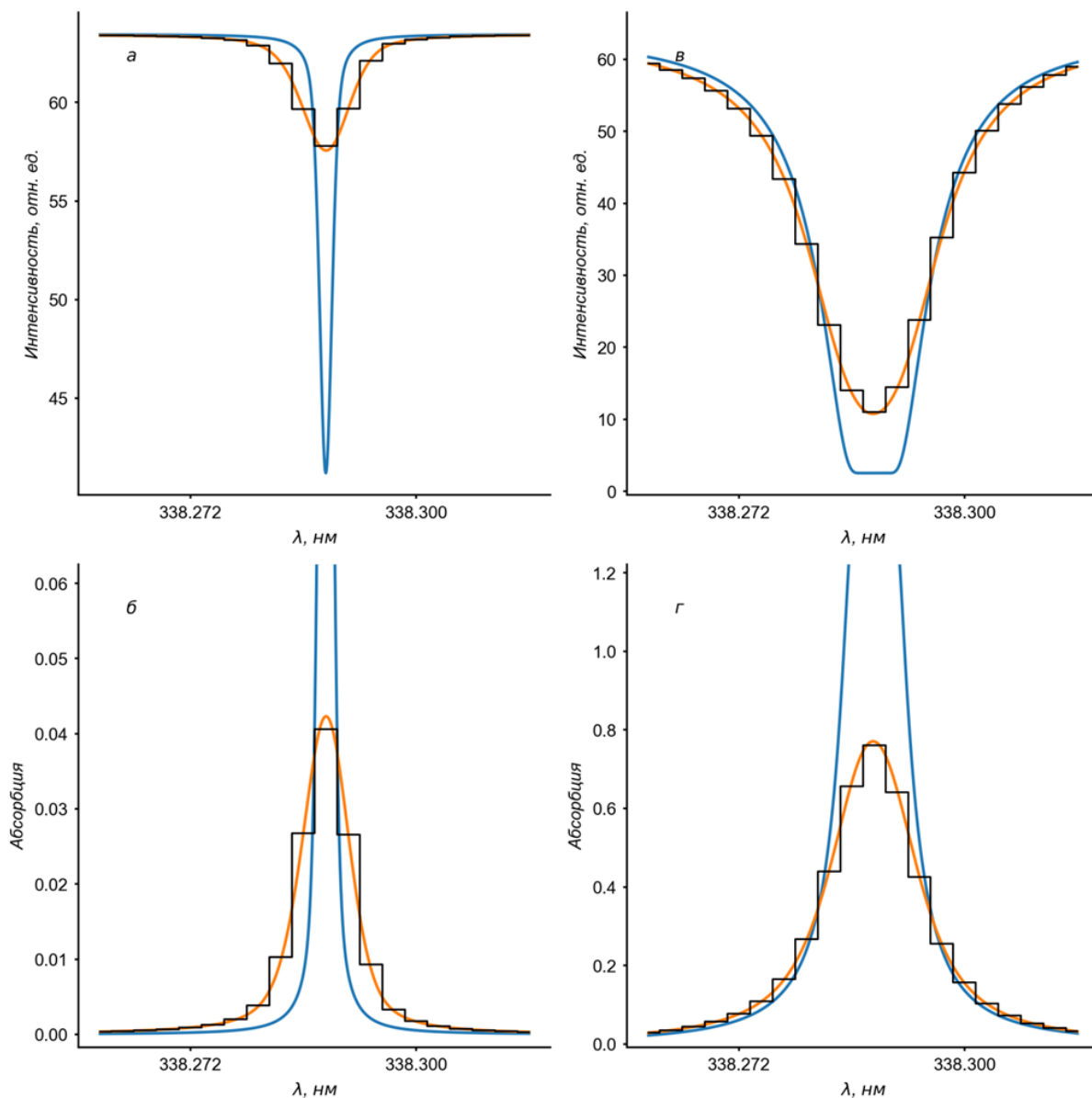


Рис. 3.12 Моделированные фрагменты спектров в окрестности линии Ag 338.289 нм при концентрациях 1.22 мкг/л (а-б) и 313 мкг/л (в-г): спектры прошедшего сквозь атомный пар излучения (а, в) и спектры поглощения (б, г)

Аппаратная функция спектрального прибора $F^S(x)$ была определена путем регистрации излучения спектра лампы с полым катодом ЛСП6-Э (Cu, Zn) [26] и аппроксимации его спектральных линий функцией псевдо-Фойгта (2.2): $w = 15.75$ мкм, $a = 0.05$, $r = 0.46$ и $w = 14.75$ мкм, $a = 0.07$, $r = 0.62$

для полихроматора I и II соответственно. Так как апертурная характеристика фотоячейки достаточно слабо меняются с изменением длины волны, то были использованы характеристики, полученные при 405 нм в работе [49].

Неселективное поглощения β и коэффициент рассеяния α – параметры моделирования, которые подбирались путем минимизации отклонения моделированной градуировочной зависимости от измеренной. Коэффициент рассеяния составил $\alpha = 0.04$ и $\alpha = 0$ для полихроматора I и II соответственно, неселективное поглощения $\beta = 0$ для обеих полихроматоров.

Проверка адекватности моделирования

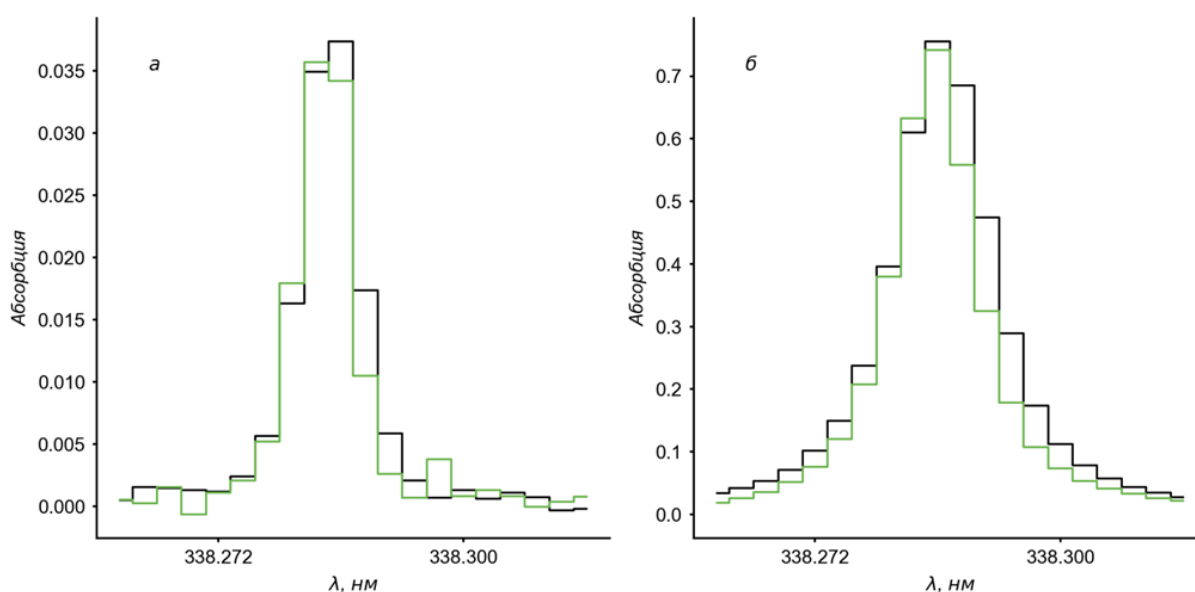


Рис. 3.13 Фрагменты экспериментального (зеленым) и модельного (черным) сигналов поглощения в окрестности линии Ag 338.289 нм при концентрациях:

а - 1.22 мкг/л, б – 313 мкг/л

Процесс моделирования спектра поглощения проиллюстрируем на примере линии Ag 338.289 нм, зарегистрированной на полихроматоре I, при концентрации 1.22 мкг/л (рис. 3.12, а-б) и 313 мкг/л (рис. 3.12 в-г). На рис. 3.12, а, в показан спектр прошедшего сквозь атомный пар излучения $I(\lambda)$ (синим), пространственное распределение излучения $I^F(\lambda)$ в плоскости регистрации (оранжевым) и зарегистрированный спектр I^k (черным). На рис. 3.12, б, г представлен профиль контура линии поглощения до свертки с аппаратной функцией спектрального прибора $A(\lambda)$ (синим) и после $A^F(\lambda)$ (оранжевым), а также дискретный сигнал поглощения A_k (черным). Видно, что аппаратная

функция спектрального прибора $F(x)$ вносит значительное искажение в контур линии поглощения (см. разницу между $A(\lambda)$ и $A^F(\lambda)$), что приводит к занижению амплитуды сигнала поглощения A^k как при низких, так и при высоких концентрациях.

На рис. 3.13 показан модельный (*черным*) и экспериментальный (*зеленым*) сигнал поглощения в окрестности линии Ag 338.289 нм, зарегистрированной на полихроматоре I, при концентрациях 1.22 мкг/л и 313 мкг/л соответственно. Видно хорошее совпадение этих сигналов, как при низкой, так и при высокой концентрациях.

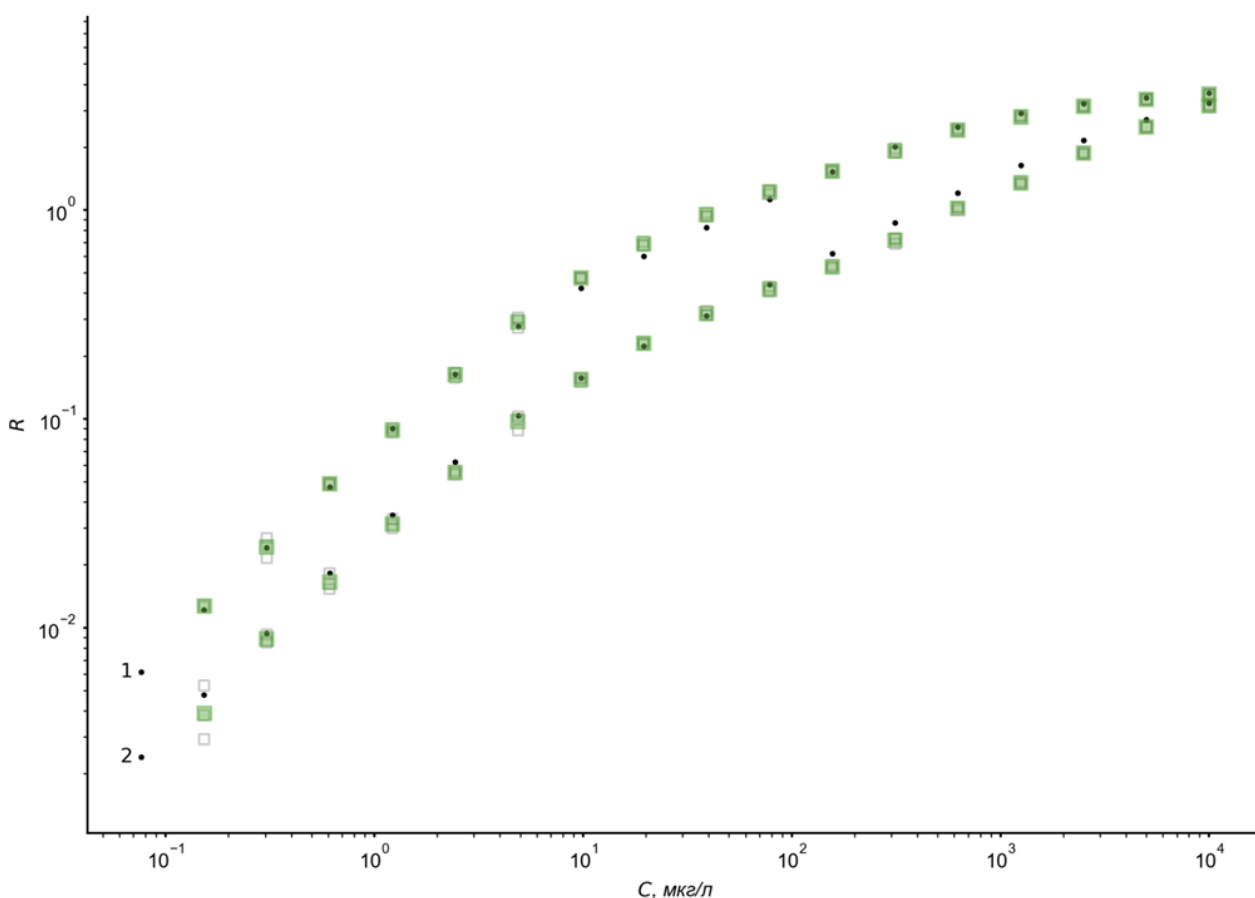


Рис. 3.14 Экспериментальные (зеленым) и модельные (черным) градуировочные графики линии Ag 338.289 нм: 1 – полихроматор I, 2 – полихроматор II

Сравнение с градуировочными графиками линии Ag 338.289 нм (рис. 3.14) показало, что полученная путем моделирования градуировочная зависимость (*черным*) во всем диапазоне концентраций слабо отличается от экспериментальной (*зеленым*) для обоих полихроматоров. Относительное

отклонение измеренного аналитического сигнала от модельного (рис. 3.14) лежит в пределах 15 %.

Таким же образом, была проверена адекватность модели на линиях Cd 228.8022 нм, Be 234.8610 нм, Mn 279.4817 нм, Pb 283.3053 нм и отклонение измеренного аналитического сигнала от модельного составило не более 15 %. Что говорит о том, что построенная модель хорошо описывает зарегистрированный сигнал поглощения, а также градуировочные зависимости в широком диапазоне концентраций.

Определение оптимальных параметров спектрального прибора

При проведении моделирования использованы полученные ранее параметры аппаратной функции псевдо-Фойгта для спектрального прибора спектрометра «Гранд-ААС». Моделирование проводилось на примере аналитической линии Ag 338.289 нм.

Влияние рассеяния

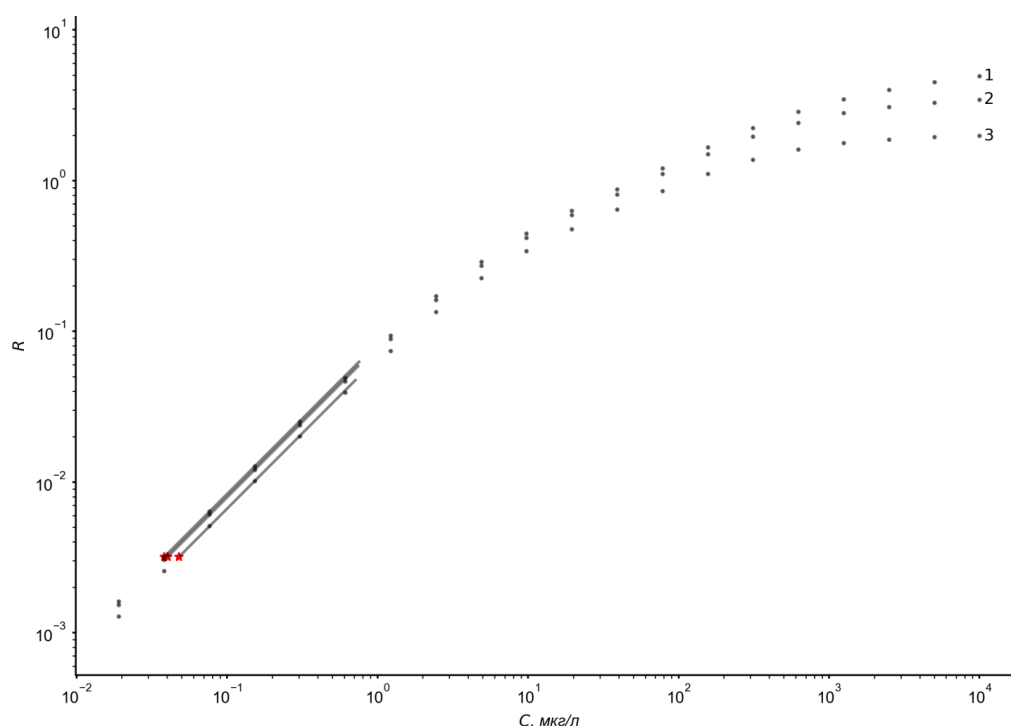


Рис. 3.15 Моделирование градуировочных графиков при разном коэффициенте рассеяния α :
1 - 0, 2 - 0.05, 3 - 0.10

Коэффициент рассеяния α определяется строением спектрального прибора и зависит от длины волны λ . На рис. 3.15 показано влияние

коэффициента α на градуировочную зависимость линии Ag 338.289 нм, зарегистрированной на полихроматоре I. Видно, что с увеличением коэффициента рассеяния α снижается величина аналитического сигнала, увеличивается нелинейность графика в области высоких концентраций и незначительно увеличиваются ПО (красным), а верхняя граница линейной области графика остается практически неизменной.

Влияние неселективного поглощения

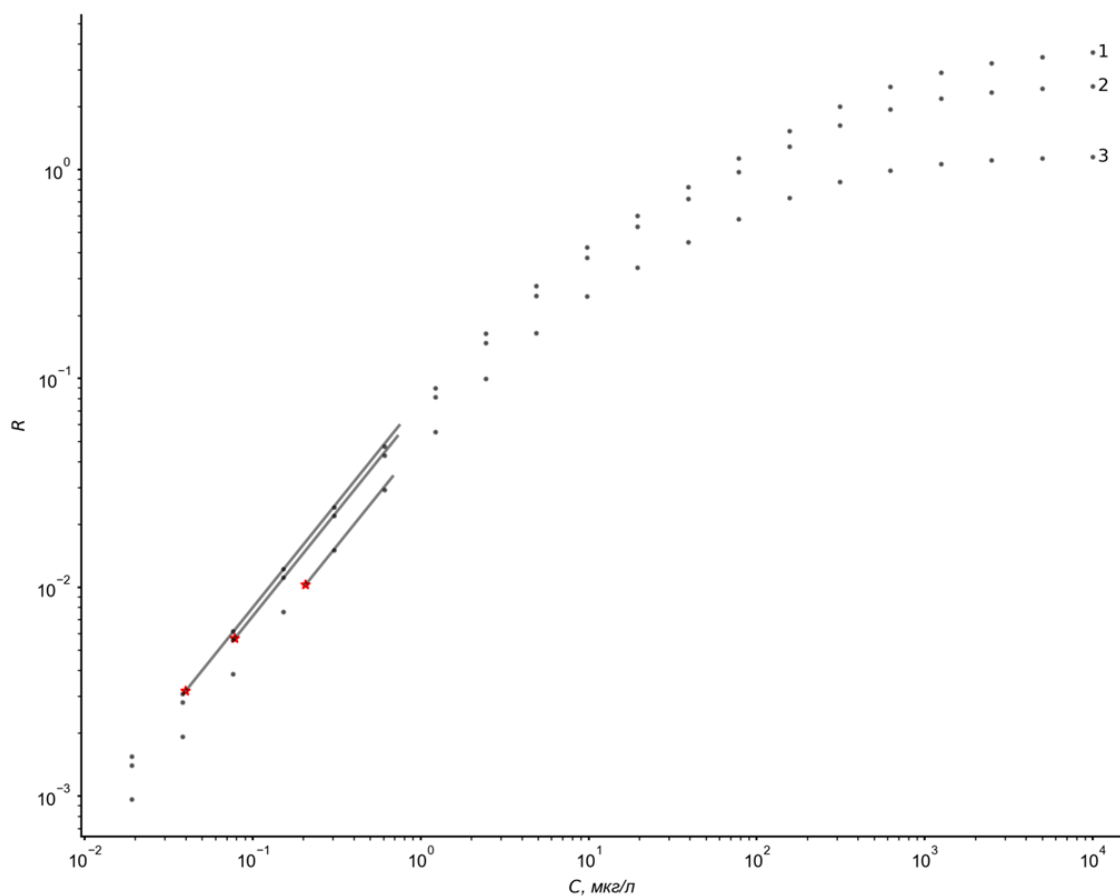


Рис. 3.16 Моделирование градуировочных графиков при коэффициенте рассеяния $\alpha = 0.04$ и разном уровне неселективного поглощения β : 1 - 0 А, 2- 0.5 А, 3 - 1 А

Влияние уровня неселективного поглощения β на градуировочную зависимость линии Ag 338.289 нм, зарегистрированной на полихроматоре I, показано на рис. 3.16. Увеличение параметра β приводит к значительному увеличению ПО (красным), что определяется снижением регистрируемой интенсивности излучения, а также к завышению определяемой концентрации. При этом верхняя граница линейной области градуировочного графика остается практически неизменной.

На графиках (рис. 3.15, рис. 3.16) видно, что параметры α и β существенно влияют только на нижнюю границу линейного диапазона градуировочного графика. Ограничение верхней границы линейного диапазона по всей видимости определяется соотношением ширины линии и разрешением спектрального прибора.

Влияние аппаратной функции спектрального прибора

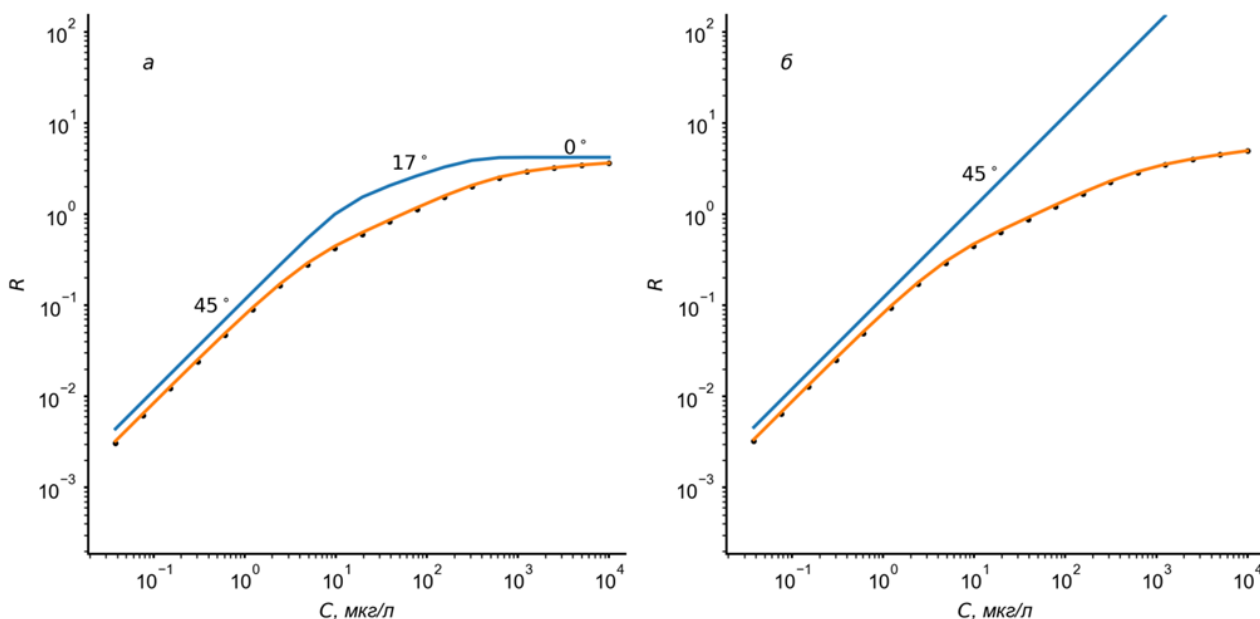


Рис. 3.17 Моделирование градуировочных графиков, где в качестве аналитического сигнала используется A (черным), A' (оранжевым) и A'' (синим) при коэффициентах рассеяния: а - $\alpha=0.04$, б - $\alpha=0$

Для оценки влияния аппаратной функции спектрального прибора $F(x)$ на нелинейность градуировочного графика рассчитаем его для аналитического сигнала (1.8) по отчётам зарегистрированного спектра, а также для двух вспомогательных аналитических сигналов: по распределению излучения вдоль фоточувствительной поверхности линейных детекторов до процесса регистрации:

$$A' = \int_{x_0-\Delta/2}^{x_0+\Delta/2} \log_{10} \frac{I_0(x)}{I^F(x)} dx,$$

и по спектру прошедшего сквозь атомный пар излучения до входной щели спектрального прибора (т.е. до свертки с контуром профиля аппаратной функции прибора $F(x)$):

$$A'' = \int_{x_0-\Delta/2}^{x_0+\Delta/2} \log_{10} \frac{I_0(x)}{I(x)} dx.$$

На рис. 3.17 представлены результаты моделирования градуировочных графиков при разрешении спектрального прибора 7.25 пм (Гранд-ААС полихроматор I) и коэффициентах рассеяния $\alpha = 0.04$ и $\alpha = 0$ соответственно.

Видно, что при коэффициенте рассеяния $\alpha = 0.04$ (рис. 3.17, а) вспомогательный градуировочный график A'' (синим) имеет три линейных диапазона: рабочий диапазон графика с углом наклона 45° ; область градуировочного графика с углом примерно 24° , соответствующая концентрациям, при которых центральная часть линии поглощения достигает насыщения; и диапазон с углом наклона 0° , соответствующий концентрациям, при которых во всем диапазоне интегрирования Δ линия поглощения достигла насыщения. Градуировочный график A' (оранжевым) имеет менее выраженный характер. Аналитический сигнал A (черным), вычисленный по формуле (1.8), практически не отличается от A' , что говорит о слабом влиянии апертурной характеристики на аналитический сигнал.

В случае отсутствия рассеяния $\alpha = 0$ (рис. 3.17, б), градуировочный график A'' (синим) ожидаемо линеен во всем диапазоне. Однако, график A' (оранжевым) практически не изменился (см. рис. 3.17, а). Таким образом, можно сделать вывод, что нелинейность градуировочных графиков определяется не столько рассеянием, сколько аппаратной функцией спектрального прибора $F(\lambda)$.

Влияние разрешения спектрального прибора

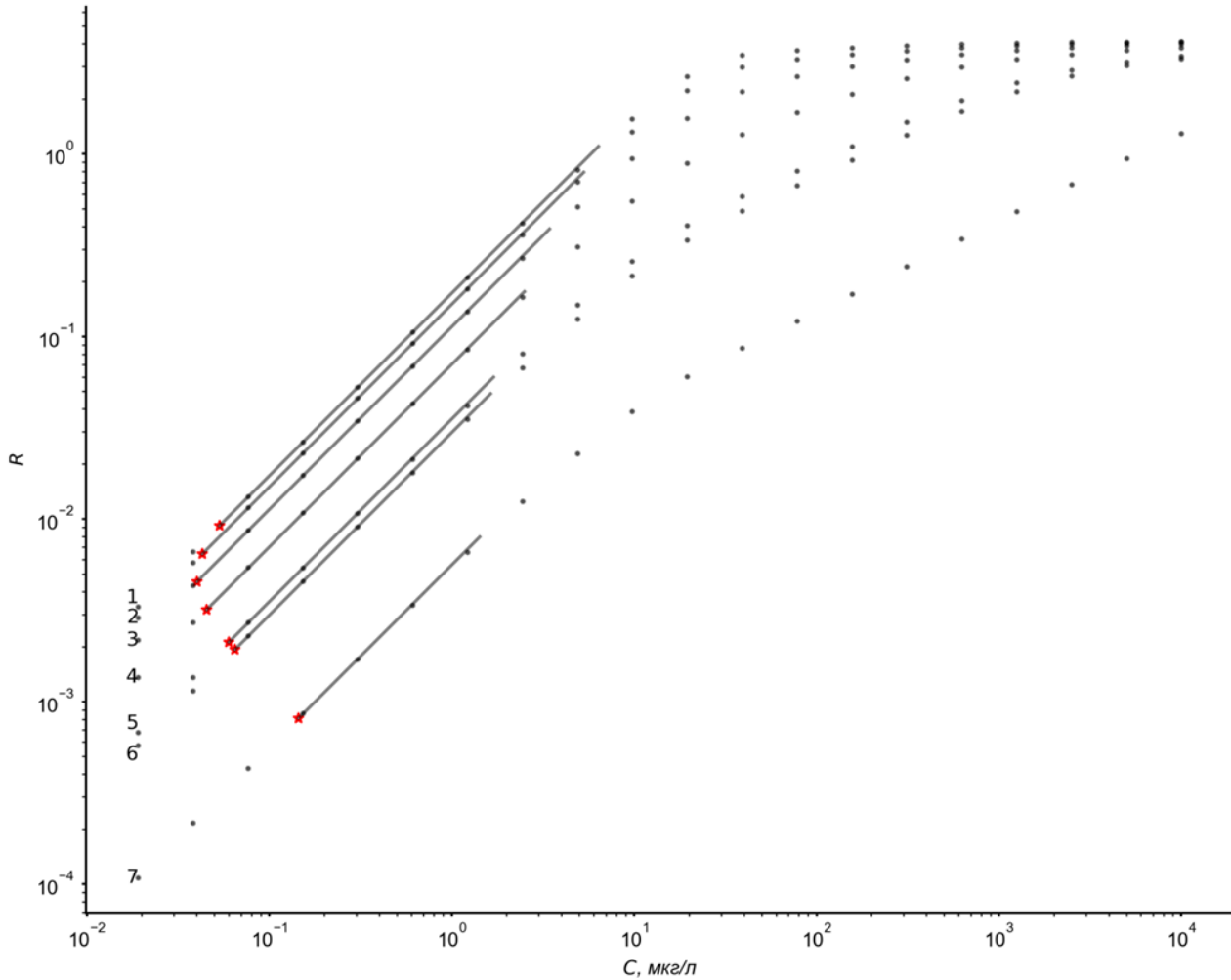


Рис. 3.18 Моделирование градуировочных графиков при разном разрешении спектрального прибора и одном уровне интенсивности источника излучения $I_0(\lambda)$: 1 – 0.9 нм, 2 – 1.8 нм, 3 – 3.6 нм, 4 – 7.25 нм, 5 – 16.4 нм, 6 – 19.8 нм, 7 – 112 нм

Влияние разрешения спектрального прибора на градуировочную зависимость покажем на примере набора градуировочных графиков (рис. 3.18) для разрешений, часть из которых соответствует реальным спектральным приборам: 1 – 0.9 нм, 2 – 1.8 нм, 3 – 3.6 нм (Гранд-2000 [31]), 4 – 7.25 нм (Гранд-ААС полихроматор I), 5 – 16.4 нм, 6 – 19.8 нм (Гранд-ААС полихроматор II), 7 – 112 нм (Колибри-2 [67]). Для моделирования был выбран коэффициент рассеяния $\alpha = 0.04$ и постоянная интенсивность источника излучения (уровень регистрируемого сигнала I_0^k меняется пропорционально разрешению спектрального прибора).

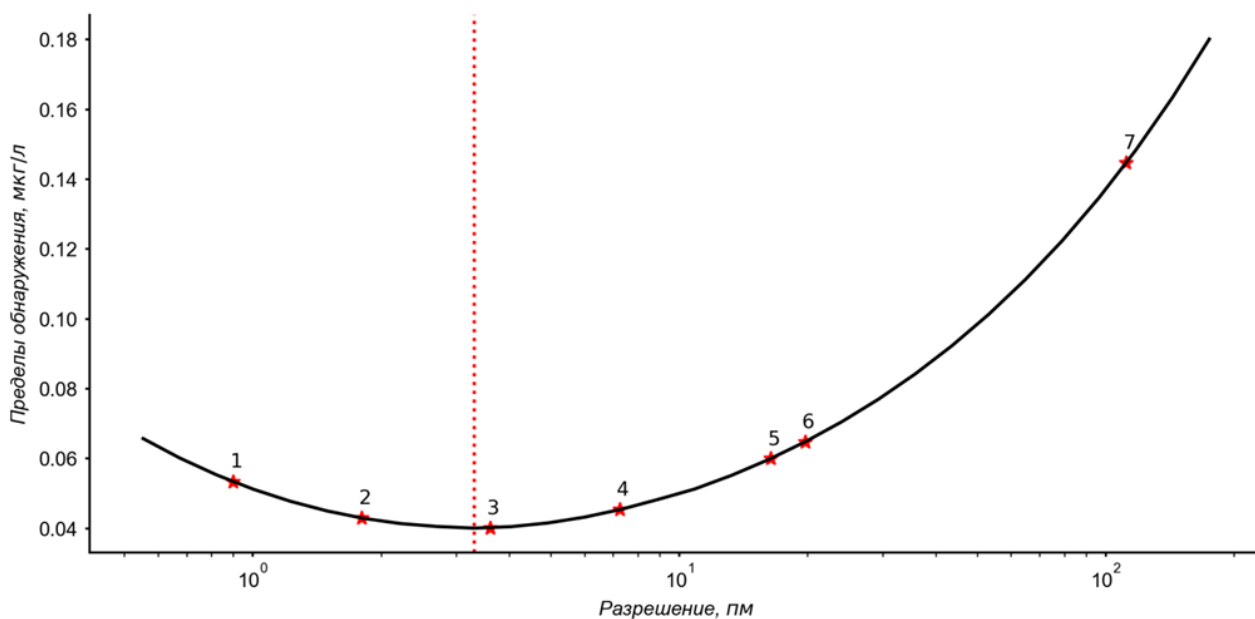


Рис. 3.19 Моделирование пределов обнаружения от разрешения спектрального прибора

На графиках видно, что снижение разрешения приводит к расширению верхней границы линейного диапазона практически до концентрации, соответствующей насыщению линии поглощения, определяемой рассеянием внутри спектрометра, а ПО (красным) начиная с определенного разрешения начинают расти. На рис. 3.19 показана зависимость ПО от разрешения спектрального прибора. Видно, что минимальные ПО достигаются при разрешении 3.3 пм.

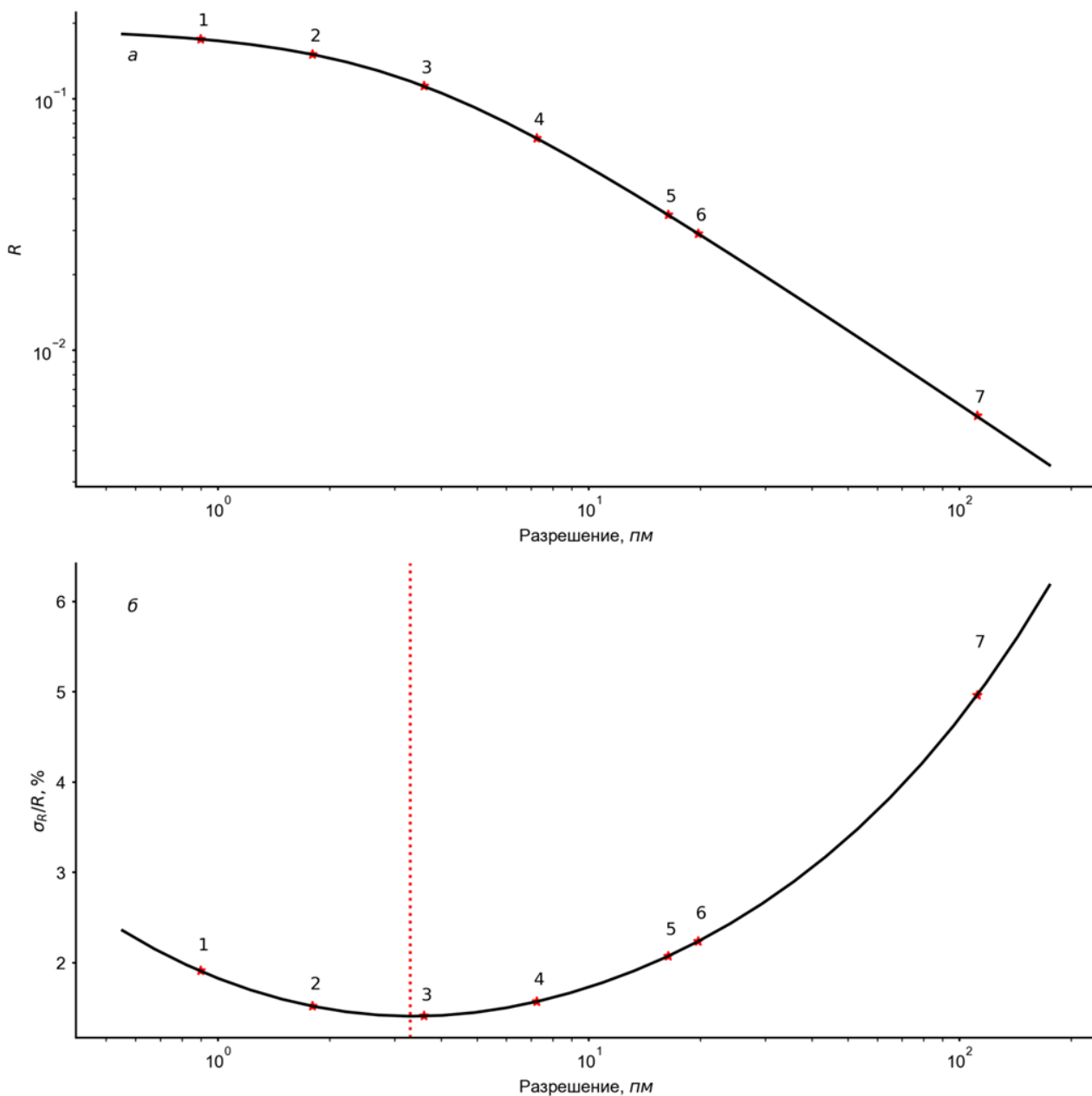


Рис. 3.20 Моделирование сигналов от разрешения спектрального прибора при концентрации аналита 1 мкг/л: а – аналитический сигнал, б – ОСКО аналитического сигнала

Такой характер зависимости объясняется тем, что с уменьшением разрешения и приближением ширины аппаратной функции спектрального прибора к физической ширине линии поглощения рост аналитического сигнала замедляется (рис. 3.20, а). При этом снижается уровень регистрируемой в фокальной плоскости прибора интенсивности источника непрерывного спектра I_0^k , что увеличивает СКО аналитического сигнала. Эти два фактора приводят к существованию минимума в зависимости относительного СКО (ОСКО) сигнала

поглощения (рис. 3.20, б), который как и рис. 3.19 достигается при разрешении 3.3 пм.

Обработка атомно-абсорбционных спектров (коррекция неселективного поглощения)

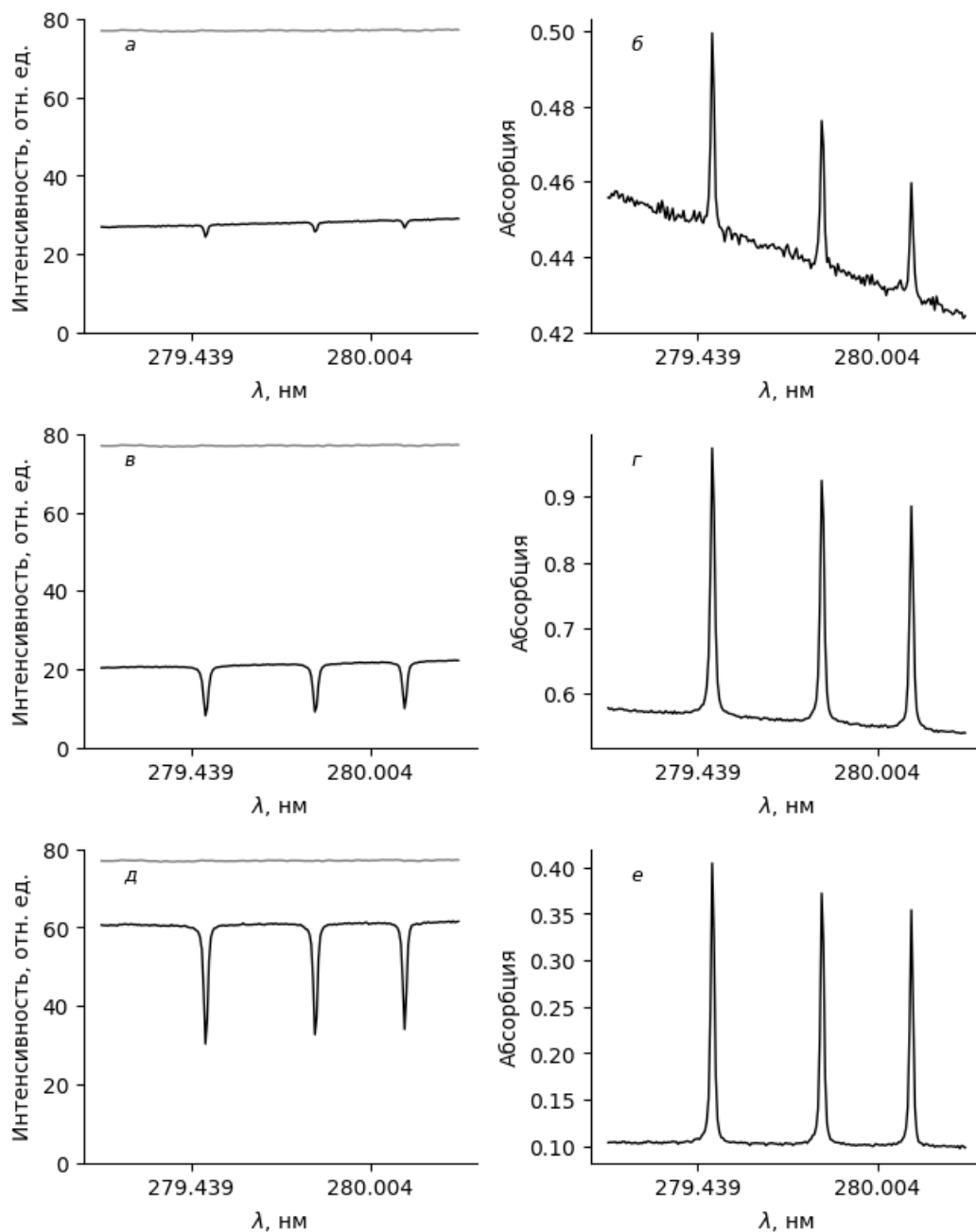


Рис. 3.21: Фрагмент спектра источника излучения до (серым) и после (черным) графитовой печи слева и рассчитанный сигнал поглощения справа соответственно, зарегистрированный в процессе атомизации: а-б – 0.20 с, в-г – 0.25 с, д-е – 0.40 с

Результаты исследования метода вычисления спектрального фона (неселективного поглощения) в атомно-абсорбционных спектрах, полученных с

использованием непрерывного источника излучения и ЭТА, приведены в работах [59,68,69].

Атомно-абсорбционные спектры, полученные с использованием ЭТА, характеризуются сложным спектральным фоном, образованным неселективным поглощением. Форма контура неселективного поглощения изменяется в ходе атомизации (рис. 3.21 б, г, е), так как процессы, происходящие в графитовой печи атомизатора, не являются стационарными во времени (изменяется температура графитовой печи, концентрация элементов в печи и прочее). При этом уровень неселективного поглощения может существенно превышать аналитический сигнал (рис. 3.21, б). Следовательно, встает задача обработки зарегистрированных спектров поглощения для вычисления неселективного поглощения.

Для коррекции неселективного поглощения предлагается оконный алгоритм в основе которого лежит широко известный метод сглаживания Савицкого-Голая [44,70]. Вычисление параметров полинома происходит после маскирования спектральных линий поглощения (см. параграф 2.7). Ширина окна и степень полинома выбираются адаптивно в зависимости от количества маскированных отсчетов, что позволяет реализовать обратную связь и улучшить качество обработки.

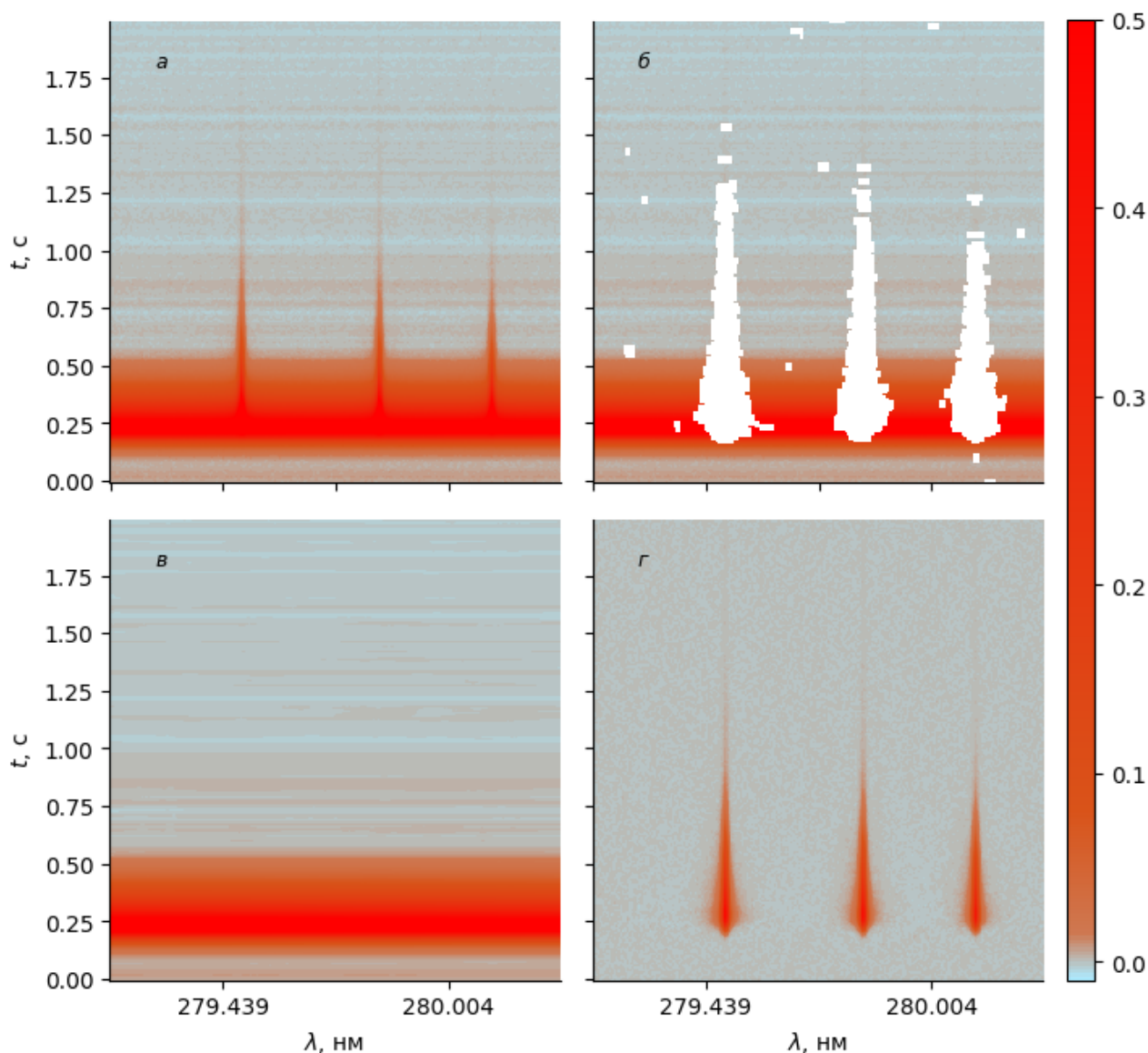


Рис. 3.22 Коррекция неселективного поглощения: а – зарегистрированный спектр поглощения, б – маскированные линии, в – вычисленное неселективное поглощение, г - результат коррекции

На рис. 3.22 показаны этапы работы алгоритма. Спектральный фон (рис. 3.22, в), образованный неселективным поглощением, вычислен после поиска и исключения спектральных линий (рис. 3.22, б). Видно, что после коррекции неселективного поглощения фоновый уровень образует шумовую дорожку около нуля (рис. 3.22, г).

Применение предложенного метода коррекции неселективного поглощения позволило значительно улучшить метрологические характеристики результатов анализа [71–73]. Так например, в работе [59] были улучшены следующие характеристики определения меди: воспроизводимость (дисп.

сход.) в 3 раза, правильность (дисп. адекв) в 1.5 раза, а также снизить ПО в 2.6 раза.

3.3 Выводы

В подавляющем большинстве случаев контур спектральной линии в атомно-эмиссионных спектрах с дуговым возбуждением с вводом дисперсной пробы методом просыпки-вдувания определяется аппаратной функцией спектрального прибора. Вычисление аналитического сигнала путем аппроксимации линии контуром аппаратной функции позволяет существенно улучшить метрологические характеристики результатов анализа в случае спектральных наложений, «зашкаливающих» отсчетов и самопоглощения.

Так, например, становится возможным разделение сигналов аналитической линии и мешающих при расстоянии между линиями до 0.5 отсчета с погрешностью 5 %, а погрешность разделения можно оценить с использованием модели процесса регистрации. С другой стороны, в случае «зашкаленных» отсчетов 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 %). Вычисление аналитического сигнала в случае самопоглощения спектральной линии путём аппроксимации линии модифицированной функцией псевдо-Фойгта значительно увеличил рабочий диапазон градуировочных графиков 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 Cu 327.3954 нм с 1.28 до 5.12 порядков.

Разработан способ определения содержания элементов и форм их присутствия в дисперсной пробе и её гранулометрического состава [74].

Путем проведения моделирования 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 спектрометра на нелинейность вторичен. Влияние апертурной характеристики фотоячеек детектора на аналитический сигнал не существенно.

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 экспрессность проведения анализа, а также улучшить метрологические характеристики результатов анализа. Так например, при определении Cu 324.7532 нм была в 3 раза улучшена дисперсия сходимости (воспроизводимость), в 1.5 раза дисперсия адекватности (правильность), а также снижены пределы обнаружения в 2.6 раза.

Результаты диссертации

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.

Благодарности

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 принятых сокращений

ААС	- атомно-абсорбционная спектрометрия;
АЦП	- аналого-цифровой преобразователь;
АЭС	- атомно-эмиссионная спектрометрия;
ИСП	- индуктивно-связанная плазма;
КМОП	- комплементарная структура металл – оксид – полупроводник;
МНК	- метод наименьших квадратов;
ОСКО	- относительное среднее квадратическое отклонение;
ПЗС	- прибор с зарядовой связью;
ПО	- предел(ы) обнаружения;
САЭС	- сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия;
СКО	- среднее квадратичное отклонение;
СО	- стандартный образец;
ФЭУ	- фотоэлектронные умножители;
ЭТА	- электротермическая атомизация;
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry;
NIST	- National Institute of Standards and Technology.

Литература

1. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. Наука, 1980. 157 с.
2. Зайдель А.Н. Основы спектрального анализа. Наука, 1965. 324 с.
3. Walsh A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis // Spectrochim. Acta. 1955. Т. 7. С. 108–117.
4. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12, № 3–4. С. 64–91.
5. Jensen W.B. The Origin of the Bunsen Burner // J. Chem. Educ. 2005. Т. 82, № 4. С. 518.
6. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. Москва: «Наука», 1966. 392 с.
7. Welz B. и др. High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry. 2005. 295 с.
8. Atomic Spectra Database. NIST Standard Reference Database 78. Version 5.10 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (дата обращения: 15.11.2023).
9. Райхбаум Я.Д., Стахеев Ю.И. Сцинтилляционный спектральный метод минералогического анализа // Журнал аналитической химии. 1965. Т. Т. 20, № № 3. С. 299 – 303.
10. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. 64 с с.
11. Данилова Ю.В. и др. Благородные металлы в породах сарминской серии: фазовый состав и элементные ассоциации // Геохимия. 2021. Т. 66, № 3. С. 262–274.
12. Васильева И.Е. и др. Определение благородных металлов в геологических пробах четырех золоторудных месторождений северо-востока России // Журнал аналитической химии. 2018. № 6. С. 433–445.
13. Благородные металлы в образцах черных сланцев золоторудного месторождения сухой лог (Восточная Сибирь) по данным метода сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии // Геология и геофизика. 2018. № 8.
14. Шевелев Г.А. и др. Золото в пиритах и сульфидах по данным сцинтилляционного анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88, № 1(II). С. 34–40.
15. Шевелев Г.А. и др. Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1II). С. 38–44.
16. Labusov V.A. и др. 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. Т. 34, № 5. С. 1005–1010.
17. Болдова С.С., Лабусов В.А., Бокк Д.Н. Оценка аналитических

возможностей атомноабсорбционных спектрометров высокого и низкого спектрального разрешения с источником непрерывного спектра // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». 2018. С. 140–149.

18. Пейсахсон И.В. Оптика спектральных приборов. Изд. 2-е., Л.: «Машиностроение», 1975. 312 с.
19. Раутиан С.Г. Реальные спектральные приборы // УФН. 1958. Т. 66, № 11. С. 475–517.
20. Тарасов К.И. Спектральные приборы. Л.: Машиностроение; Издание 2-е, перераб. и доп., 1977. 368 с.
21. Нагибина И.М., Прокофьев В.К. Спектральные приборы и техника спектроскопии. Л.: Машиностроение, 1967. 324 с.
22. Лабусов В.А., Бехтерев А.В., Гаранин В.Г. Спектрометры с анализаторами МАЭС на основе новых линеек фотодетекторов // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25, № 4. С. 262–272.
23. Магунов А.Н. Спектральная пирометрия (обзор) // Приборы и техника эксперимента. 2009. Т. 4. С. 5–28.
24. Харкевич А.А. Спектры и анализ. 2018. 240 с.
25. Garanin V., Shelpakova I. Spectrum shift fitting technique for atomic emission spectrometry // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 2001. Т. 56, № 4. С. 351–362.
26. Лампа эталонная спектральная с полым катодом ЛСПб-Э. Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений (ВНИИОФИ), г. Москва. [Электронный ресурс]. URL: <https://www400.vniiofi.ru/depart/d4/lspb.html> (дата обращения: 03.03.2024).
27. Шаталов И.Г. и др. Автоматическое профилирование многоканальных спектрометров с анализаторами МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 74–77.
28. Бабин С.А., Лабусов В.А. Оценка оптимальных параметров многоэлементных твердотельных детекторов для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 1. С. 40-49.
29. Бабин С.А. и др. Расширение динамического диапазона анализаторов МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25, № 4. С. 340–349.
30. Лабусов В.А., Плеханова И.В., Финогенов Л.В. Исследование апертурных характеристик фотодиодных линеек // Автометрия. 1989. Т. 5. С. 112–117.
31. Дзюба А.А., Лабусов В.А., Зарубин И.А. Новый атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-2000» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88, № 1(II). С. 27–33.
32. Katskov D. An introduction to multi-element atomic-absorption analysis // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22, № 4. С. 350–442.
33. Pupyshv A.A. Spectral interferences and their correction in atomic emission spectral analysis // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1II). С. 15–32.

34. Dawson J.B., Snook R.D., Price W.J. Background and background correction in analytical atomic spectrometry. Part 1. Emission spectrometry. A tutorial review // *J. Anal. At. Spectrom.* 1993. Т. 8, № 4. С. 517.
35. Agilent Technologies I. Fitted Background Correction (FBC) — fast, accurate and fully-automated background correction [Электронный ресурс]. Agilent publication, 2019. С. 4. URL: https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/technicaloverview_fitted_correction_icp-oes_5991-4836en_us_agilent.pdf (дата обращения: 28.02.2024).
36. Вайнфорднер Д., О'Хейвер Т., Элсер Р. Спектроскопические методы определения следов элементов. 1969.
37. van Veen E.H., de Loos-Vollebregt M.T.C. Application of mathematical procedures to background correction and multivariate analysis in inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 1998. Т. 53, № 5. С. 639–669.
38. Sun L., Yu H. Automatic estimation of varying continuum background emission in laser-induced breakdown spectroscopy // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2009. Т. 64, № 3. С. 278–287.
39. Yaroshchuk P., Eberhardt J.E. Automatic correction of continuum background in Laser-induced Breakdown Spectroscopy using a model-free algorithm // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2014. Т. 99. С. 138–149.
40. Multicomponent Spectral Fitting [Электронный ресурс]. URL: https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/tch_optimamsf.pdf (дата обращения: 28.02.2024).
41. Agilent Technologies I. Real-time Spectral Correction of Complex Samples using FACT Spectral Deconvolution Software [Электронный ресурс]. URL: https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/technicaloverview_FACT_icp-oes_5800_5900_5991-4837en_us_agilent.pdf (дата обращения: 28.02.2024).
42. Шаталов И.Г. и др. Алгоритм обработки последовательности атомно-эмиссионных спектров во времени для снижения пределов обнаружения элементов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2011. Т. 77, № 7. С. 38–44.
43. Zhang X., Zheng J., Gao H. Curve fitting using wavelet transform for resolving simulated overlapped spectra // *Anal. Chim. Acta.* 2001. Т. 443, № 1. С. 117–125.
44. Шараф М.А. Хемометрика. 1989. 272 с.
45. Гаранин В.Г. и др. «Atom» software for atomic spectral analysis // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2019. Т. 85, № 1(II). С. 103–111.
46. Stancik A.L., Brauns E.B. A simple asymmetric lineshape for fitting infrared absorption spectra // *Vib. Spectrosc.* 2008. Т. 47, № 1. С. 66–69.
47. Currie L.A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities1Adapted from the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) document “Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods including Detection // *Anal. Chim. Acta.*

1999. Т. 391, № 2. С. 105–126.
48. Дзюба А.А., Лабусов В.А., Бабин С.А. Анализаторы МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 в сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23, № 1. С. 35–42.
 49. Ващенко П.В., Лабусов В.А., Шиманский Р.В. Апертурные характеристики линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88, № 1. С. 22–26.
 50. Ващенко П.В., Лабусов В.А., Лахичев А.В. Восстановление распределения интенсивности излучения на поверхности многоэлементного твердотельного детектора // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1–II. С. 94–95.
 51. Хермен Г. Восстановление изображений по проекциям: Основы реконструктивной томографии. 1983. 352 с.
 52. Дробышев А.И. Основы атомного спектрального анализа. СПб: СПбГУ, 2005. 200 с.
 53. Ващенко П.В., Лабусов В.А. Восстановление формы одиночной спектральной линии в дуговых атомно-эмиссионных спектрах // Материалы XII Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». 2012. С. 61.
 54. Панкратов С.В. и др. Автоматическая градуировка спектрометров с анализаторами МАЭС по длинам волн (профилирование) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1–II. С. 128–134.
 55. Смолин Д.В. и др. Двухимпульсный ла-зерный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1–II. С. 58–61.
 56. Гаранин В.Г. и др. Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1–II. С. 103–111.
 57. Ващенко П.В., Лабусов В.А. Измерение интенсивности спектральных линий по дискретным отсчетам линейчатого спектра // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25, № 4. С. 350–357.
 58. Семенов З.В. и др. Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81(1). С. 135–142.
 59. 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). С. 153–157.
 60. Ващенко П.В. и др. Расширение диапазона определяемых содержаний элементов за счет использования линий с самопоглощением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1–II. С. 112–116.
 61. Дзюба А.А. и др. Аналитические возможности спектрального комплекса

- «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических пробах // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21, № 1. С. 6–15.
62. Kazakov V. V и др. Electronic structure of atoms: atomic spectroscopy information system // Phys. Scr. 2017. Т. 92, № 10. С. 105002.
63. Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1–II. С. 24–33.
64. Ващенко П.В. и др. Моделирование атомно-абсорбционного спектрометра с источником излучения непрерывного спектра // Аналитика и контроль. 2023. Т. 27, № 3. С. 168–179.
65. Лабусов В.А. и др. Атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения для одновременного многоэлементного анализа // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22, № 4. С. 451–457.
66. сайт компании “Троицкий инженерный центр” [Электронный ресурс]. URL: <http://trdc.com/tpost/j7is765rj1-plazmennii-istochnik-sveta-xws-65> (дата обращения: 14.03.2023).
67. Зарубин И.А., Лабусов В.А., Бабин С.А. Характеристики малогабаритных спектрометров с дифракционными решетками разных типов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1–II. С. 117–121.
68. Семенов З.В. и др. 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.
69. Ващенко П.В., Лабусов В.А. Алгоритм обработки атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения // Материалы XVI Всероссийской конференции молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям. 2015. С. 64.
70. Savitzky A., Golay M.J.E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. // Anal. Chem. 1964. Т. 36, № 8. С. 1627–1639.
71. Болдова С.С. и др. Одновременный многоэлементный анализ природных и питьевых вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии с источником непрерывного спектра // Материалы II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. 2015. С. 29.
72. Болдова С.С. и др. Одновременный многоэлементный анализ природных и биологических объектов на атомно-абсорбционном спектрометре с источником непрерывного спектра // Материалы III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. 2019. С. 109.
73. Болдова С.С. и др. Устранение спектральных помех при одновременном атомно-абсорбционном определении элементов // Материалы III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. 2019. С. 110.

74. Ващенко П.В. и др. Пат. 2702854 Рос. Федерация. Способ определения содержания элементов и форм их присутствия в дисперсной пробе и её гранулометрического состава. № 2019108939; заявл. 27.03.2019; опубл. 11.10.2019 Бюл. № 29, 2019. С. 19.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Патент и акты о внедрении



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора ИОНХ РАН

Член-корреспондент РАН



12 марта 2024 г.

А К Т

о внедрении (использовании) результатов
кандидатской диссертационной работы

Вашенко Павла Владимировича

Комиссия в составе:

председатель: заведующая Центром коллективного пользования физическими методами исследований, главный научный сотрудник д.х.н. В.Б.Барановская,

члены комиссии: г.н.с., д.х.н. Кецко В.А., ст. н. с., к.т.н. М.С.Доронина, н.с. Н.А.Короткова

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы **«Методы обработки линейчатых спектров с малым количеством отсчётов на спектральную линию»**, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в виде методов обработки атомно-абсорбционных спектров, реализованных в программном обеспечении «Атом», которое входит в состав спектрометров Гранд-ААС:

– метод аппроксимации спектрального фона (неселективного поглощения) алгоритмом Савитского-Голая с обратной связью (алгоритм аппроксимации фона «Абсорбция»), который позволил автоматизировать

- вычисление спектрального фона и снизил пределы определения в 2,5 раза, а также улучшил воспроизводимость и правильность результатов анализа;
- метод фильтрации спектральных линий с использованием формы контура линии, который позволил в 2-3 раза снизить погрешность автоматической калибровки спектрального прибора по длине волны (профилирование).

Комплекс используется для одновременного многоэлементного количественного и качественного анализа функциональных материалов на основе редкоземельных металлов, медико-биологических объектов, химических реактивов в виде растворов, воды в целях разработки новых методик анализа для научных целей и в рамках хозяйственно – договорной деятельности. Границы определяемых содержаний составляют диапазон от 10^{-6} до 10 %, что соответствует оптическим спектрометрам с аргоновой индуктивно-связанной плазмой.

Результаты внедрялись при выполнении НИР по темам: РНФ 20-13-00180 «Исследование и разработка комплекса аналитических методов определения целевой химической чистоты редкоземельных металлов и материалов на их основе», НИР №33ЕП/2020 «Фундаментальные подходы к решению проблем селективности для создания функциональных материалов и технологий их переработки».

Председатель комиссии:



В.Б.Барановская

Члены комиссии:



В.А.Кецко

М.С.Доронина

Н.А.Короткова

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ООО «ВМК-Оптоэлектроника»



 А.В. Бехтерев

7 июня 2024 г.

А К Т

о внедрении (использовании) результатов
кандидатской диссертационной работы
Вашенко Павла Владимировича

Комиссия в составе:

- председатель: технический директор, к.х.н. В.Г. Гаранин;
- члены комиссии: коммерческий директор Н.В. Боровикова, ведущий инженер Д.А. Старков

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы **«Методы обработки линейчатых спектров с малым количеством отсчётов на спектральную линию»**, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы на предприятии «ВМК-Оптоэлектроника» в виде методов обработки атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров с вычислением аналитического сигнала, которые реализованы в программном обеспечении «Атом»:

- методы коррекции спектрального фона «Стабильный» и «Расширенный» для сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии, а также «Абсорбция» для атомно-абсорбционной спектрометрии;
- метод вычисления интенсивности спектральной линии на основе формы контура спектральной линии (способ «Форма»), а также модуль для расчета параметров формы контура;
- метод фильтрации спектральных линий с использованием формы контура, который позволяет в 5 раз снизить погрешность автоматической калибровки спектрального прибора по длине волны (профилирование);
- метод вычисления интенсивности спектральной линии (способ «Интеграл 2»), использующий линейную интерполяцию и дробный диапазон интегрирования, который позволяет снизить систематическую

погрешность измерения аналитического сигнала, возникающую за счёт температурного дрейфа спектральных линий, до 8 раз.

Программное обеспечение «Атом» поставляется в составе двух средств измерений массовых долей определяемых элементов в природных и промышленных материалах, почвах, металлах и их сплавах, растворах, продуктах питания и т.д.:

- комплексов атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализаторами МАЭС,
- спектрометров оптических Гранд,

№ 33011-11 и № 89108-23 в Госреестре средств измерений Российской Федерации соответственно. В настоящее время в аналитических лабораториях России и за рубежом используются сотни таких приборов.

Председатель комиссии:

Технический директор, к.х.н.

В.Г. Гаранин

Члены комиссии:

Коммерческий директор

Н.В. Боровикова

Ведущий инженер

Д.А. Старков