

УДК 543.421

АЛГОРИТМ ОБРАБОТКИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОВ С НЕПРЕРЫВНЫМ ИСТОЧНИКОМ ИЗЛУЧЕНИЯ

© П. В. Ващенко¹, С. С. Болдова^{1,2}, В. А. Лабузов^{1,2}*Статья поступила 19 декабря 2014 г.*

Разработан алгоритм обработки последовательности атомно-абсорбционных спектров во времени, зарегистрированной с помощью спектрометра с МАЭС, электротермического атомизатора и источника непрерывного спектра. Эффективность работы алгоритма в сравнении с существующим в программе «Атом» проверена на примере определения меди в водных растворах. Одна и та же зарегистрированная последовательность спектров обработана новым и существующим алгоритмами. Показано более чем двукратное снижение пределов обнаружения, полученных с использованием нового алгоритма.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия; одновременный многоэлементный анализ; пределы обнаружения; электротермическая атомизация; многоэлементный твердотельный детектор; источник непрерывного спектра.

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) — дорогостоящий в реализации метод с низкими пределами обнаружения элементов, широко используемый для анализа растворов. Недостатками традиционной ААС являются низкая оперативность из-за последовательного определения элементов и ограниченный перечень анализов (в связи с отсутствием ламп с полым катодом для определения некоторых элементов) [1]. В спектрометре ContrAA удалось расширить круг определяемых элементов за счет применения в качестве источника излучения лампы с непрерывным спектром [2]. Однако экспрессность анализа при этом повысить не удалось из-за узкого одновременно регистрируемого

спектрального диапазона. Возможно увеличение производительности за счет расширения диапазона с использованием спектрометров низкого разрешения [3] и высокого разрешения [4] с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) [5].

В отличие от традиционной ААС с регистрацией зависимости интенсивности выбранной аналитической линии, при анализе методом ААС с непрерывным источником спектра спектрометр с МАЭС регистрирует последовательность $I_{\lambda,t}$ атомно-абсорбционных спектров во времени, которая может содержать до 10^8 значений по 16 бит. Используя известные принципы обработки последовательностей спектров абсорбции, изложенные в работах [2, 3], а также опыт обработки последовательностей атомно-эмиссионных спектров [6, 7], можно разработать алгоритм получения аналитических сигналов для выбранных спектральных линий элементов из зарегистрированной

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

² Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

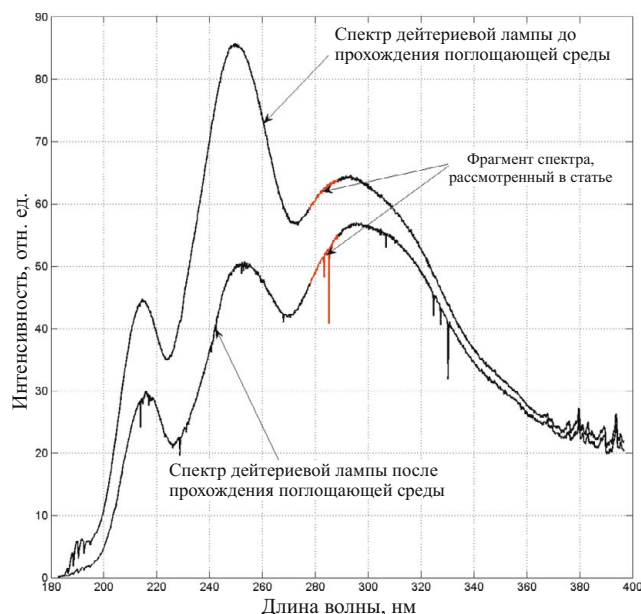


Рис. 1. Зарегистрированные спектры дейтериевой лампы до и после прохождения поглощающей среды

последовательности спектров с наименьшими пределами обнаружения аналитов.

Цель данной работы — разработка алгоритма обработки последовательности атомно-абсорбционных спектров во времени, зарегистрированной с помощью спектрометра с МАЭС, электротермического атомизатора (ЭТА) и источника непрерывного спектра, для получения аналитического сигнала — интегральной интенсивности аналитической линии поглощения с минимальными пределами обнаружения определяемых элементов.

Описание работы алгоритма

Регистрируемая последовательность атомно-абсорбционных спектров $I_{\lambda,t}$ является зависимостью интенсивности излучения, прошедшего через поглощающую среду, от длины волны и времени. Эту последовательность можно представить в виде матрицы размера $\Lambda \times T$, где $\lambda \in [1, \Lambda]$, $t \in [1, T]$; Λ — количество отсчетов спектра, равное количеству фотодиодов МАЭС; T — количество спектров, зарегистрированных последовательно с одинаковым временем базовой экспозиции. На рис. 1 показаны спектры $I_{\lambda,1}$ и $I_{\lambda,150}$, зарегистрированные спектрометром «Колибри» с анализатором МАЭС [8]. Красным цветом выделен фрагмент спектра, рассмотренный далее в статье. В качестве источника непрерывного спектра использована дейтериевая лампа (X2D2, Hamamatsu).

Расчет последовательности спектров пропускания проводят по формуле

$$T_{\lambda,t} = I_{\lambda,t} / I_{\lambda}^0, \quad (1)$$

где I_{λ}^0 — интенсивность излучения источника непрерывного спектра до прохождения через поглоща-

ющую среду, которую можно получить, используя участок последовательности атомно-абсорбционных спектров до начала нагрева кюветы с исследуемым образцом t_0 :

$$I_{\lambda}^0 = \frac{1}{t_0} \sum_{t=1}^{t_0} I_{\lambda,t}. \quad (2)$$

Результат вычисления последовательности спектров пропускания $T_{\lambda,t}$ показан на рис. 2, а, где видны момент начала нагрева кюветы $t_0 = 80$, спектральные линии поглощения и неселективное поглощение. Эту последовательность можно представить в виде

$$T_{\lambda,t} = T_{\lambda,t}^{\text{cont}} T_{\lambda,t}^{\text{select}}, \quad (3)$$

где $T_{\lambda,t}^{\text{cont}}$ — последовательность спектров пропускания за счет неселективного поглощения, а $T_{\lambda,t}^{\text{select}}$ — последовательность спектров пропускания, содержащая спектральные линии поглощения.

Получение последовательности спектров пропускания за счет неселективного поглощения. Для оценки этой последовательности спектры пропускания $T_{\lambda,t}$ аппроксимировали полиномом степени n :

$$T_{\lambda,t}^{\text{cont}} = c_{0,t} + c_{1,t}\lambda + \dots + c_{n,t}\lambda^n, \quad (4)$$

где $c_{0,t}, \dots, c_{n,t}$ — коэффициенты полинома, полученные для каждого момента времени с помощью метода наименьших квадратов (МНК) с невязкой:

$$\sum_{t=1}^T \sum_{\lambda=1}^{\Lambda} (T_{\lambda,t} - T_{\lambda,t}^{\text{cont}})^2. \quad (5)$$

Поиск минимума невязки при $\lambda \in [1, \Lambda]$ и $t \in [1, T]$ приводил к высокой систематической погрешности аппроксимации из-за влияния спектральных линий поглощения. Решением данной проблемы было формирование маски спектральных линий (рис. 2, б), найденных по точкам перегиба и среднеквадратическому отклонению (СКО) коэффициента пропускания:

$$\sigma_t^0 = \sqrt{\frac{1}{\Lambda} \sum_{\lambda=1}^{\Lambda} (T_{\lambda,t} - 1)^2}, \quad (6)$$

$$\sigma_{\lambda}^0 = \sqrt{\frac{1}{t_0} \sum_{t=1}^{t_0} (T_{\lambda,t} - 1)^2}, \quad (7)$$

где σ_t^0 и σ_{λ}^0 — СКО коэффициента пропускания в зависимости от номера зарегистрированного спектра и номера отсчета соответственно. Таким образом, аппроксимацию спектров пропускания $T_{\lambda,t}$ полиномом степени n проводили с помощью поиска минимума невязки с учетом маски спектральных линий:

$$\sum_{\lambda,t: \mathbf{M}_{\lambda,t}=0} (T_{\lambda,t} - T_{\lambda,t}^{\text{cont}})^2, \quad (8)$$

где $\mathbf{M}_{\lambda,t}$ — матрица маски спектральных линий, значения которой определялись для $\lambda \in [1, \Lambda]$, $t \in [1, T]$:

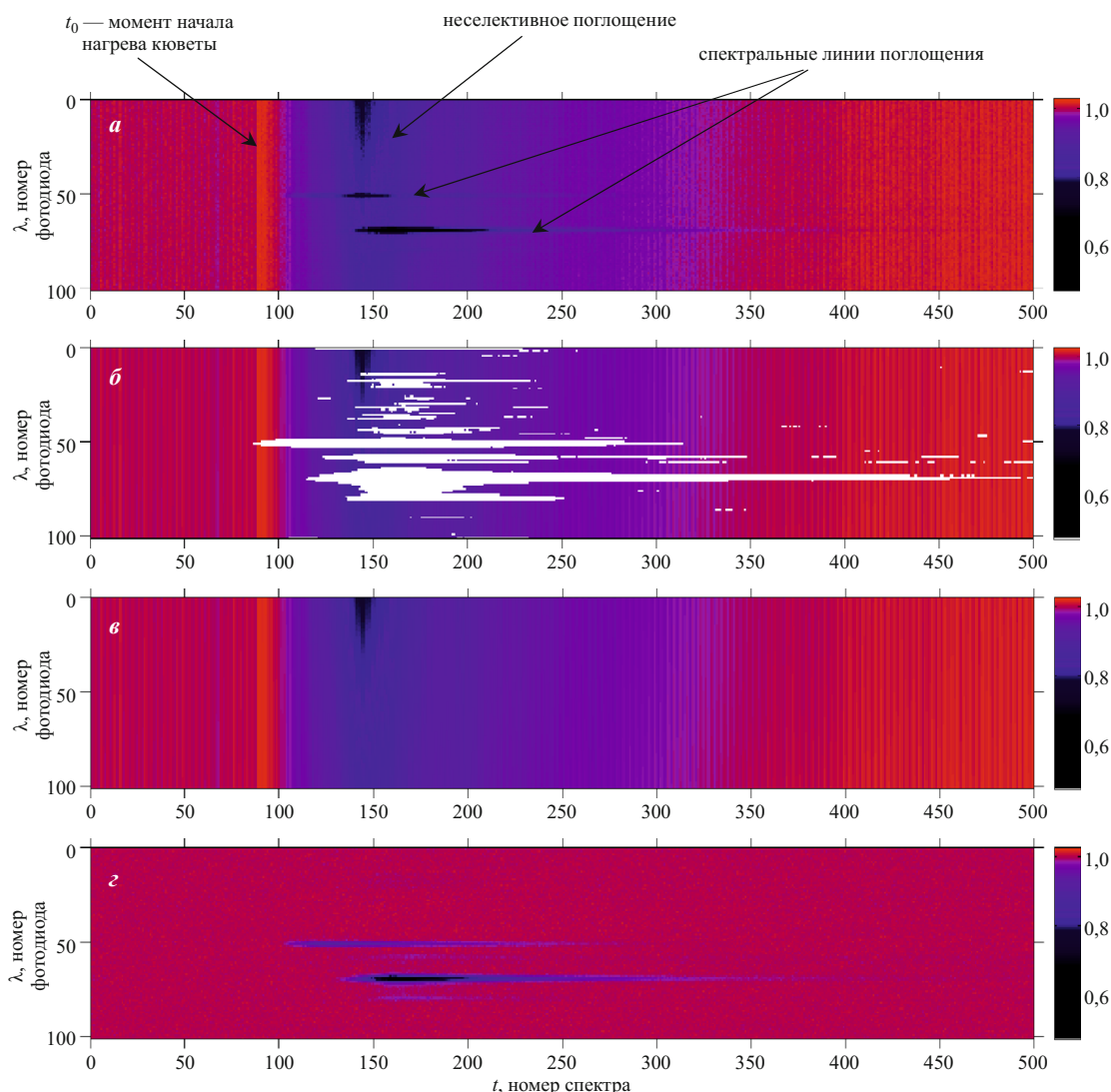


Рис. 2. Последовательности спектров пропускания: *а* — зарегистрированная последовательность $T_{\lambda,t}$; *б* — $T_{\lambda,t}$ с маской спектральных линий; *в* — за счет неселективного поглощения $T_{\lambda,t}^{\text{cont}}$; *г* — $T_{\lambda,t}^{\text{select}}$, содержащая спектральные линии поглощения

$M_{\lambda,t} = 1$, если значение $T_{\lambda,t}$ — спектральная линия,
 $M_{\lambda,t} = 0$, если значение $T_{\lambda,t}$ — неселективное поглощение.

В качестве критерия работы алгоритма поиска спектральных линий использовали сравнение СКО коэффициентов пропускания, рассчитанных до и после начала нагрева кюветы.

На рис. 3, *а* приведена зависимость СКО коэффициента пропускания от номера зарегистрированного спектра до и после начала нагрева кюветы. Видно (график синего цвета), что при $t \in [100, 400]$ СКО значительно возросло за счет появления спектральных линий и неселективного поглощения. При этом СКО коэффициента пропускания в этой же области, найденное с учетом маски спектральных линий (график красного цвета), превышает СКО до начала нагрева кюветы не более чем на 10 %, что можно объяснить неселективным поглощением. На рис. 3, *б* показана зависимость СКО коэффициента пропускания от но-

мера отсчета по длине волны. Эффект использования маски спектральных линий также заметен.

На рис. 2, *в* показана последовательность спектров пропускания за счет неселективного поглощения $T_{\lambda,t}^{\text{cont}}$, полученная в результате аппроксимации спектров пропускания $T_{\lambda,t}$ формулой (4) с учетом маски спектральных линий. Видно, что из последовательности исключены узкие атомарные линии.

Получение последовательности спектров пропускания со спектральными линиями поглощения. Зная $T_{\lambda,t}^{\text{cont}}$, с учетом формулы (3) последовательность спектров пропускания, содержащая спектральные линии поглощения, рассчитывают по формуле

$$T_{\lambda,t}^{\text{select}} = \frac{T_{\lambda,t}}{T_{\lambda,t}^{\text{cont}}}. \quad (9)$$

Результат показан на рис. 2, *г*, на котором видны только узкие атомные линии поглощения.

Снижение пределов обнаружения. Интенсивность аналитической линии поглощения элемента с концентрацией, близкой к пределу обнаружения, может быть сравнима или даже меньше СКО коэффициента пропускания σ_{λ}^0 . Увеличение ее отношения сигнал/шум (ОСШ) и, соответственно, снижение предела обнаружения возможно, если длительность линии поглощения существенно превышает время базовой экспозиции анализатора МАЭС, например, как на рис. 2. В этом случае можно увеличить ОСШ, в частности, с помощью арифметического скользящего среднего с интервалом τ , равным отношению длительности линии поглощения к времени базовой экспозиции, в $\sqrt{t}$ раз.

Получение аналитического сигнала — интегральной интенсивности аналитической линии поглощения. Последовательность спектров поглощения рассчитывают по формуле

$$A_{\lambda,t}^{\text{select}} = \lg \frac{1}{T_{\lambda,t}^{\text{select}}}. \quad (10)$$

Интегральную интенсивность аналитической линии поглощения получают путем суммирования значений $A_{\lambda,t}^{\text{select}}$ в границах ранее найденной маски спектральных линий $M_{\lambda,t}$:

$$A = \sum_{\lambda,t: M_{\lambda,t}=0} A_{\lambda,t}^{\text{select}}. \quad (11)$$

Данный метод, в отличие от реализованного в программе «Атом» суммирования по одному или трем отсчетам [4], является более адаптивным: диапазон интегрирования по λ и t зависит от интенсивности спектральной линии, что является важным при измерении одним способом как малых, так и больших интенсивностей.

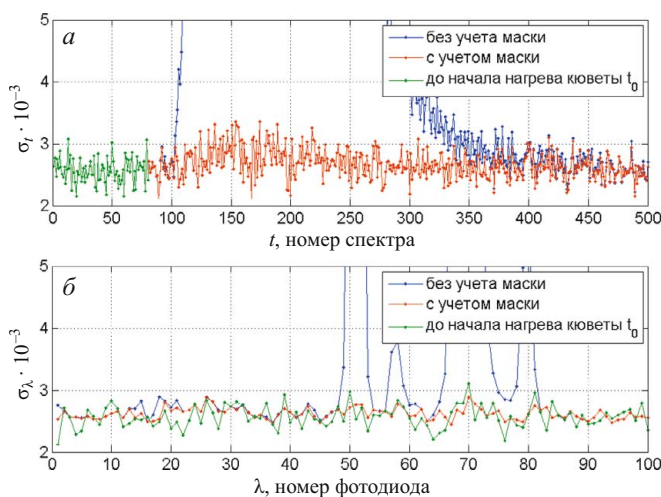


Рис. 3. Зависимости СКО коэффициента пропускания до начала нагрева кюветы t_0 (зеленый цвет), без учета маски спектральных линий (синий цвет) и с учетом маски спектральных линий (красный цвет): а — от времени, б — от длины волны

Результаты работы алгоритма

Приведенный алгоритм позволяет обрабатывать последовательности спектров, зарегистрированные различными приборами с анализаторами МАЭС. Для иллюстрации эффективности работы алгоритма использовали одни и те же данные, содержащие по три параллельных измерения для каждой концентрации, которые обрабатывали с помощью ПО «Атом» [4] и предложенного алгоритма. Каждое параллельное измерение содержало последовательность атомно-абсорбционных спектров во времени, зарегистрированную спектрометром ДФС-458С с анализатором МАЭС. На рис. 4, а и б показаны градуировочные графики для определения меди по линии 324,7532 нм. Видно, что применение предложенного алгоритма позволило снизить дисперсию сходимости в 3 раза, дисперсию адекватности — в 1,5 раза, СКО градуировочного графика — в 1,3 раза, а также снизить пределы обнаружения в 2,6 раза.

Таким образом, разработан алгоритм обработки последовательности атомно-абсорбционных спектров во времени, зарегистрированной с помощью спектрометра с МАЭС, электротермического атомизатора (ЭТА) и источника непрерывного спектра, позволяющий улучшить параметры градуировочного графика и снизить пределы обнаружения элементов в сравнении с алгоритмом, используемым в программе «Атом».

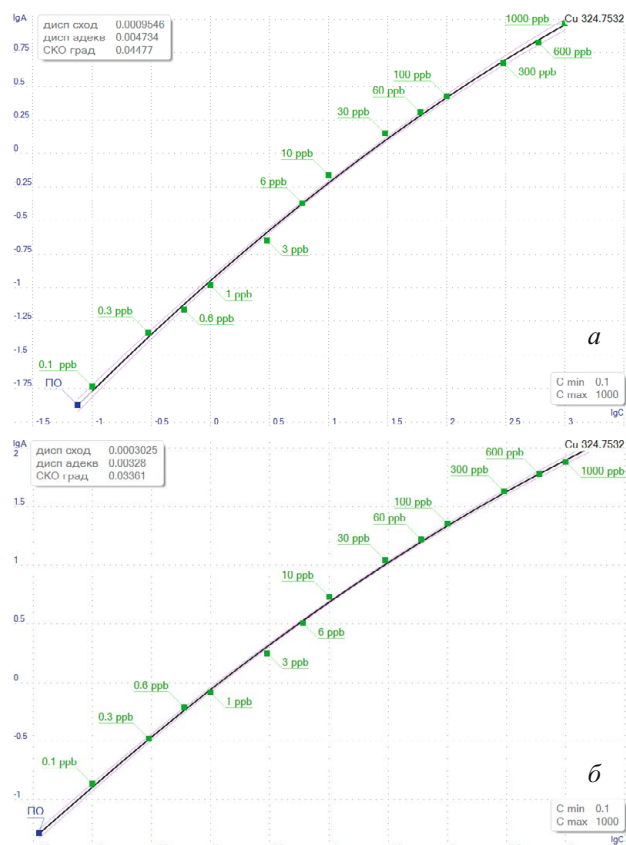


Рис. 4. Градуировочные графики для определения меди по линии 324,7532 нм: а — полученный с помощью ПО «Атом», б — с использованием предложенного алгоритма

ЛИТЕРАТУРА

1. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра / Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 3 – 4. С. 64 – 91.
2. Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. — 295 p.
3. Katskov D. A., Khanye G. E. Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Determination Using a Low Resolution CCD Spectrometer and Continuum Light Source: The Concept and Methodology / S. Afr. J. Chem. 2010. Vol. 63. P. 45 – 57.
4. Болдова С. С., Путьмаков А. Н., Лабусов В. А., Боровиков В. М., Селюнин Д. О., Гуськова Е. А. О создании прибора для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа на основе спектрометра с высокой дисперсией и источника непрерывного спектра / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 148 – 153.
5. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
6. Шаталов И. Г., Косых В. П., Лабусов В. А., Неклюдов О. А. Алгоритм обработки последовательности атомно-эмиссионных спектров во времени для снижения пределов обнаружения элементов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 7. С. 38 – 43.
7. Ващенко П. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Семенов З. В. Алгоритм обработки последовательностей атомно-эмиссионных спектров в ПО «Атом» / Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», 2013. С. 133 – 138.
8. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Саушкин М. С., Зарубин И. А., Селюнин Д. О. Многоканальный спектрометр «Колибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 35 – 39.