

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-112-116

РАСШИРЕНИЕ ДИАПАЗОНА ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛИНИЙ С САМОПОГЛОЩЕНИЕМ

© Павел Владимирович Ващенко^{1,2}, Владимир Александрович Лабусов^{1,2,3}, Виктор Геннадьевич Гаранин², Антон Валерьевич Борисов^{1,2}

¹ Институт автоматизации и электротехники СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: vaschenko@vmk.ru

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

³ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

Статья поступила 17 октября 2018 г. Поступила после доработки 27 октября 2018 г. Принята к публикации 25 ноября 2018 г.

В атомно-эмиссионном спектральном анализе при использовании дуговых источников излучения ширина спектральной линии, как правило, много меньше аппаратной функции спектрального прибора. Таким образом, контур спектральной линии определяется аппаратной функцией прибора и может быть аппроксимирован, например, функцией Фойгта. Однако при анализе стандартных образцов с широким диапазоном концентраций элементов нередко возникает проблема самопоглощения, из-за которой приходится менять аналитическую линию, что не всегда возможно. В данной работе предлагается модифицировать функцию Фойгта путем добавления множителя, описывающего самопоглощение, по аналогии с законом Бугера – Ламберта. Возможность применения предлагаемой функции оценили при анализе стандартных образцов горных пород, руд и песчаников с использованием спектрального комплекса «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС и линейками фотодетекторов БЛПП-2000: удалось увеличить рабочий диапазон градуировочных графиков для определения меди по линиям 327,3954 и 324,7532 нм, свинца по линии 287,3311 нм, никеля по линии 305,0818 нм и молибдена по линии 313,2594 нм на 1 – 3 порядка величины.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия; линейный фотодетектор; форма контура линии; самопоглощение.

EXPANSION OF THE ANALYTE CONCENTRATION RANGE USING SELF-ABSORPTION LINES

© Pavel V. Vashchenko^{1,2}, Vladimir A. Labusov^{1,2,3}, Viktor G. Garanin², Anton V. Borisov^{1,2}

¹ Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia; e-mail: vaschenko@vmk.ru

² “VMK-Optoelektronika”, Novosibirsk, Russia.

³ Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia.

Received October 17, 2018. Revised October 27, 2018. Accepted November 25, 2018.

The width of a spectral line in atomic emission spectral analysis with arc radiation sources is, as a rule, much smaller than the hardware function of the spectral device. Thus, the spectral line shape is determined by the hardware function of the spectral device and can be approximated, for example, by the Voigt function. However, when analyzing standard samples with a wide range of element concentrations, the problem of self-absorption often occurs, due to which the analytical line has to be changed, which is not always possible. We propose to modify the Voigt function by adding a factor that describes self-absorption, by analogy with the Bouguer-Lambert law. The possibility of using the proposed function was evaluated in analysis of standard samples of rocks, ores and sandstones on a Grand-Potok spectral system with a MAES analyzer and BLPP-2000 linear photodetector arrays. The use of proposed approximating function is shown to provide an increase in the working range of the calibration curves of Cu 327.3954 nm, Cu 324.7532 nm, Pb 287.3311 nm, Ni 305.0818 nm, and Mo 313.2594 nm by 1 – 3 orders of magnitude.

Keywords: atomic emission spectrometry; linear photodetector; line shape; self-absorption.

В атомно-эмиссионном спектральном анализе содержание элемента в исследуемой пробе определяют путем измерения интенсивности его аналитической линии. Зависимость интенсивности от концентрации описывается эмпирической формулой Ломакина – Шайбе

$$I = aC^b, \quad (1)$$

где I — интенсивность линии; C — концентрация элемента в пробе; a — параметр, определяемый условиями возбуждения и испарения пробы, и b — коэффициент самопоглощения, зависящий от концентрации. Для аналитических линий в широком диапазоне концентраций элемента коэффициент b , как правило, является константой, а градуировочная зависимость линейна. Но с ростом концентрации элемента в пробе возни-

кает отклонение от линейности за счет самопоглощения, что приводит к необходимости выбора другой аналитической линии.

В данной работе в целях расширения диапазона определяемых концентраций элементов предложено аппроксимировать спектральную линию модифицированной функцией Фойгта.

Функция аппроксимации. В атомно-эмиссионном спектральном анализе при использовании дуговых источников излучения ширина спектральной линии много меньше аппаратной функции спектрального прибора. Таким образом, форма контура зарегистрированной линейкой фотодетекторов спектральной линии определяется аппаратной функцией прибора и апертурными характеристиками фотоячеек линейки. Для аппроксимации контура линии предложено исполь-

Список используемых стандартных образцов

Номер по реестру	Индекс СО	Тип СО	Аттестованное или рекомендованное содержание Си, % масс.
—	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	Эссекситовое 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 медно-молибденовой	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	РСП-1	Руда сульфидная полиметаллическая	10,3
ГСО 5913–91		Хвосты селективной флотации руды медно-молибденовой	11,77
ГСО 2891–84		Концентрат медный	40,4

зывать функцию Фойгта, записанную в следующем виде [1]:

$$F = (1 - r)G + rL, \quad (2)$$

$$G = \frac{I}{\sigma} \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{\sigma^2} \right], \quad (3)$$

$$L = \frac{2I/\pi\sigma}{1 + 4(\lambda - \lambda_0)^2/\sigma^2}, \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{2\sigma_0}{1 + e^{\alpha(x-x_0)}}, \quad (5)$$

где r — доля Лоренца; I — интенсивность, σ_0 — ширина; α — асимметрия; λ_0 — положение ли-

нии. Данная функция хорошо аппроксимирует аппаратную функцию большинства спектральных приборов и использует вместо свертки полу-сумму, что существенно снижает время вычислений без потери точности аппроксимации.

Однако с ростом концентрации ширина спектральной линии становится сравнима с аппаратной функцией, что приводит к уширению линии, уплощению вершины ее контура и, с дальнейшим ростом концентрации, — появлению провала. Предлагается модифицировать функцию (2) путем добавления множителя по аналогии с законом Бугера – Ламберта:

$$F' = F10^{-L'}, \quad (6)$$

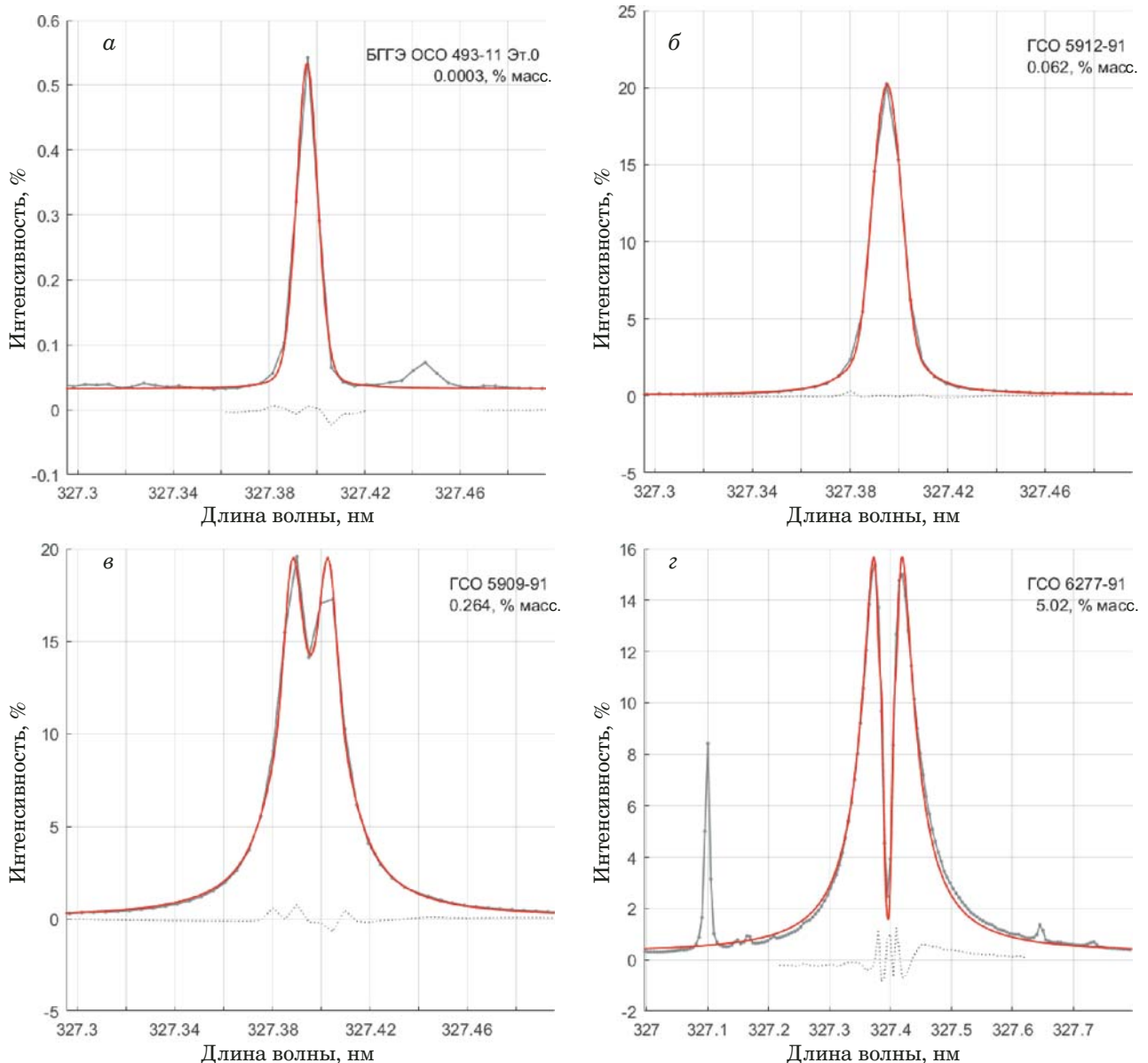


Рис. 1. Участок спектра в окрестности линии Cu 327,3954 нм при различных содержаниях меди: a — 0,0003; $б$ — 0,062; $в$ — 0,264; $г$ — 5,02 % масс. (спектр отмечен серым цветом, рассчитанная форма линии — красным, пунктирной линией изображено их отклонение)

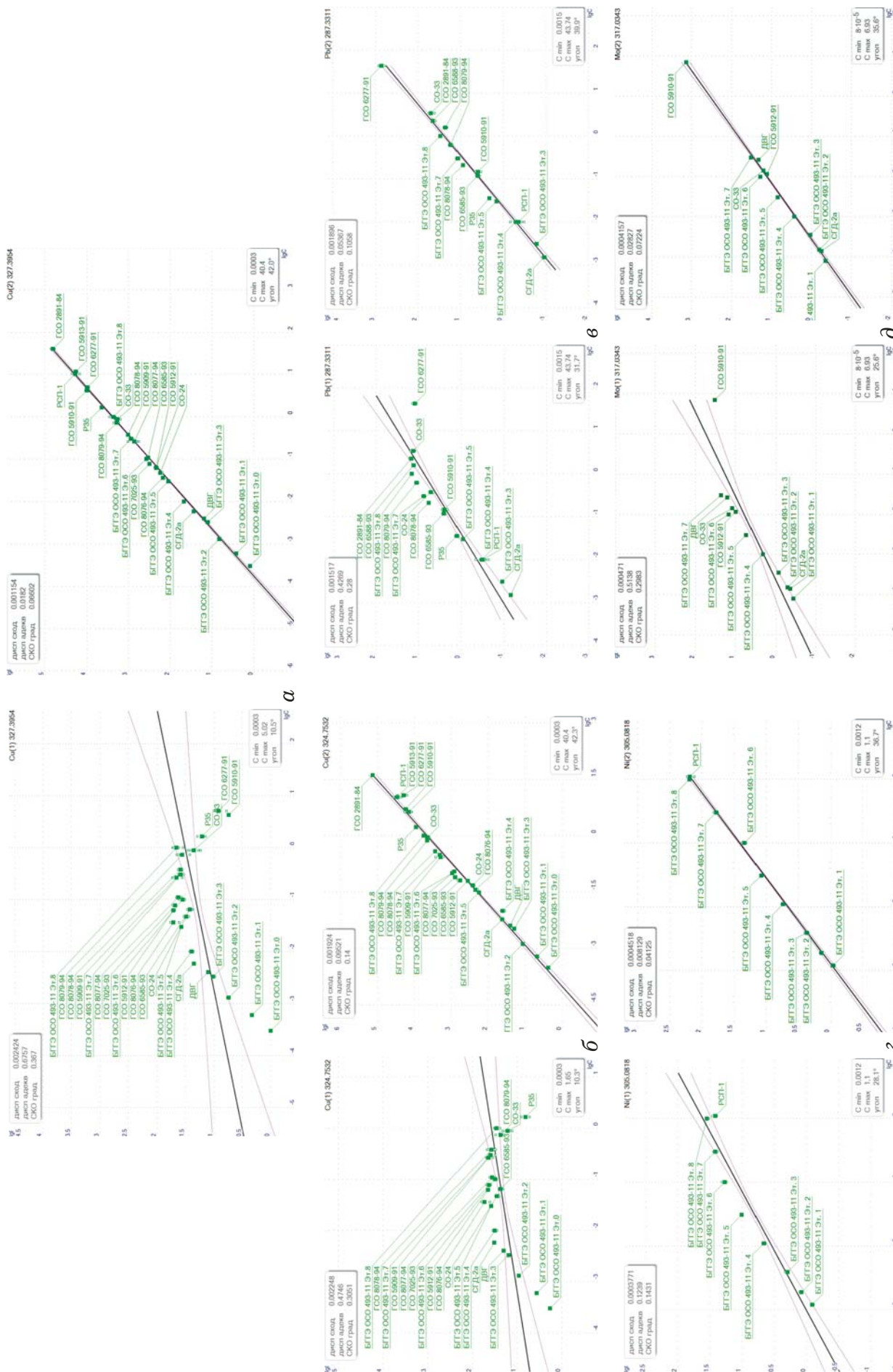


Рис. 2. Градуировочные графики для определения меди по линии 327,3954 нм (а) и 324,7532 нм (б), свинца по линии 287,331 нм (в), никеля по линии 305,0818 нм (г) и молибдена по линии 317,0343 нм (д), справа — рассчитанные интегрированием по трем фоточеткам волизи максимума линии, справа — рассчитанные путем аппроксимации контура линии модифицированной функцией Фойгта

$$L' = \frac{2I'/\pi\sigma'}{1 + 4(\lambda_i - \lambda'_0)^2/\sigma'^2}, \quad (7)$$

где L' — функция Лоренца с интенсивностью I' , положением λ'_0 и шириной σ' .

Эксперимент. Возможность применения предлагаемой функции аппроксимации линии оценили с использованием спектрального комплекса «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС [2] и линейками фотодетекторов БЛПП-2000. Спектры регистрировали при оптимальном режиме работы установки «Поток» [3]: дуга переменного непрерывного тока ± 22 А с частотой 100 Гц; обжиг электродов — 30 А в течение 2 с. Навеску исследуемого образца массой 150 мг равномерно рассыпали на транспортёре и подавали в дуговой разряд со скоростью 13 мм/с. Интегральный спектр регистрировали в течение 16,5 с при времени базовой экспозиции 5 мс. В таблице в порядке возрастания содержания Cu указаны использованные для градуировки комплекса стандартные образцы (СО) горных пород, руд и песчаников.

На рис. 1 для примера изображены спектры в окрестности линии Cu 327,3954 нм, зарегистрированные при разных концентрациях меди, и соответствующие функции аппроксимации, рассчитанные методом наименьших квадратов (МНК). Видно, что уже при содержании меди 0,062 % масс. (рис. 1, б) спектральная линия уширяется, а при содержаниях выше 0,264 % масс. (рис. 1, в) хорошо заметно самопоглощение. На рис. 2, а приведены градуировочные графики, построенные по интегральным спектрам СО: интенсивность рассчитывали интегрированием по трем фотоячейкам вблизи максимума линии (слева) и путем аппроксимации контура линии модифицированной функцией Фойгта (справа). Расчет интенсивности путем аппроксимации контура линии позволил расширить диапазон определяемых концентраций на три порядка величины (угол наклона графика составил 42°, СКО градуировки — 0,066).

В зарегистрированных спектрах СО, кроме рассмотренной линии Cu 327,3954 нм, было об-

наруженно еще несколько линий с самопоглощением: Cu 324,7532 нм, Pb 287,3311 нм, Ni 305,0818 нм и Mo 313,2594 нм, для которых также удалось увеличить диапазон определяемых концентраций на 1–3 порядка величины (см. рис. 2, б–д).

Таким образом, предложена модифицированная функция Фойгта для аппроксимации контура спектральной линии с самопоглощением. В зарегистрированных спектрах стандартных образцов горных пород, руд и песчаников с ее помощью удалось увеличить диапазон определяемых содержаний меди, свинца, никеля и молибдена по таким линиям на 1–3 порядка величины.

Планируется продолжение работы в целях определения интенсивности самопоглощенных спектральных линий на фоне мешающих, а также внедрение предложенной формы контура линии в программное обеспечение «Атом».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Stancik A. L., Brauns E. B.** A simple asymmetric lineshape for fitting infrared absorption spectra / *Vibr. Spectrosc.* 2008. Vol. 47. P. 66 – 69.
2. **Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гарагин В. Г.** Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
3. **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. Ч. II. С. 24 – 33.

REFERENCES

1. **Stancik A. L., Brauns E. B.** A simple asymmetric lineshape for fitting infrared absorption spectra / *Vibr. Spectrosc.* 2008. Vol. 47. P. 66 – 69.
2. **Labusov V. A., Put'makov A. N., Zarubin I. A., Garagin V. G.** New Multichannel Optical Spectrometers Based on MAES Analyzers / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 7 – 13 [in Russian].
3. **Shabanova E. V., Bus'ko A. E., Vasil'eva I. E.** Scintillation Arc Atomic Emission Analysis of Powder Samples Using MAES with High Temporal Resolution / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 24 – 33 [in Russian].