

А.В. ИСАЕВИЧ, А.С. КОЗЛОВСКИЙ, В.М. ЛУТКОВСКИЙ,
П.Я. МИСАКОВ, П.В. НАЗАРОВ

СНИЖЕНИЕ ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

Атомно-эмиссионный анализ при атомизации пробы в индуктивно-связанной плазме (ИСП) является одним из самых эффективных и массовых методов спектрального анализа. С его помощью анализируют геологические объекты, продукты металлургического производства (руды, концентраты, металлы, сплавы, шлаки, сточные воды и т.д.), продукты химического производства. Особое значение он имеет для определения следов металлов (особенно токсичных) в объектах окружающей среды (в водах, почвах, морских и речных отложениях, в аэрозолях), в биологических объектах (растениях, кормах, тканях и биологических жидкостях животных, продуктах питания), в нефтепродуктах. Для многих перечисленных объектов в США, странах западной Европы и в других промышленно развитых странах ИСП-спектрометрия стала стандартным методом анализа [1, 2].

Высокие аналитические характеристики метода обеспечиваются высокочастотным индукционным разрядом в аргоне при атмосферном давлении, который обладает хорошей временной стабильностью, высокой температурой и обеспечивает эффективную атомизацию и возбуждение поступающего в него аналита. Несмотря на то, что в настоящее время ИСП-спектрометры являются основным средством проведения рутинных многоэлементных анализов во многих аналитических лабораториях мира, в Беларуси и в других странах СНГ такие спектрометры до сих пор серийно не выпускаются. Лишь в МВП “Эридан” (г. Санкт-Петербург) было изготовлено несколько опытных образцов спектрометров.

Несмотря на высокую чувствительность и хорошие метрологические характеристики ИСП-спектрометров, для ряда аналитических задач необходимо увеличение их точности и чувствительности. Одним из путей снижения пределов обнаружения при анализе элементов различными методами спектрального анализа является применение современных методов обработки данных [3, 4].

В настоящей работе приводятся результаты измерений малых концентраций меди и свинца, проведенных на ИСП-спектрометре, разработанном и изготовленном в Институте молекулярной и атомной физики НАН Беларуси и СКТБ “АКСИКОН”. Исследуется также влияние различных способов математической обработки результатов измерений на предел обнаружения указанных элементов.

Принцип действия ИСП-спектрометра основан на атомизации и возбуждении в аргонной плазме высокочастотного безэлектродного разряда аэрозоля растворов солей элементов с последующей регистрацией спектральных линий анализируемых веществ. Подробное описание конструкции спектрометра приведено в работе [5]. Определение неизвестных концентраций элементов в пробах различного состава проводится методом сравнения величины максимальной интенсивности аналитической спектральной линии (I_m) или площади под ее контуром (S),

полученных при этой концентрации с калибровочным графиком, полученным по ряду предварительно приготовленных эталонных растворов. Обе эти величины (I_m и S) имеют обычно линейную зависимость от концентрации в начале диапазона измеряемых концентраций (начиная от предела обнаружения), далее зависимость, согласно уравнению Ломакина-Шейбе принимает экспоненциальный вид, затем при больших концентрациях зависимость выходит на насыщение [6]. Для того чтобы определить реальный вид зависимости I_m и S от концентрации, с помощью эталонных растворов строится калибровочный график, находится аналитическое выражение, описывающее этот график и рассчитываются соответствующие этому выражению коэффициенты. По полученным в ходе измерений значениям величин I_m и S и соответствующим коэффициентам рассчитываются значения искомых концентраций.

Для уменьшения погрешности измерений на ИСП-спектрометре необходимо: во-первых, максимально устранить имеющиеся в излучении плазмы и в системе регистрации шумы аппаратными методами; во-вторых, производить обработку полученных данных оптимальными методами математической статистики. Первое достигается с одной стороны путем стабилизации параметров плазменного факела, с другой стороны — уменьшением собственных шумов системы регистрации. Обеспечение стабильного во времени излучения спектральных линий анализируемых элементов в плазме спектрометра с наименьшим количеством шумов возможно за счет равномерного распыления и подачи раствора пробы перистальтическим насосом, а также стабилизации расхода всех потоков аргона, подачи ВЧ-мощности на индуктор, температуры охлаждающей индуктор и горелку жидкости. Второе предполагает применение новых методов математической статистики для обработки данных в сочетании с современной вычислительной техникой.

В настоящей работе применены различные методы обработки результатов измерений с целью поиска наиболее оптимальных, позволяющих уменьшить значение относительного среднего квадратического отклонения (с.к.о.) результатов наблюдений и снизить, таким образом, предел обнаружения приведенных выше элементов.

Основными негативными факторами, затрудняющими процесс обработки получаемых спектров в ИСП-спектрометре являются: шумы системы регистрации, дрейф интенсивности фона и погрешность определения длины волны анализируемых спектральных линий. На рис.1,а представлены сканы, полученные после системы регистрации спектрометра. Видно, что как на контуры регистрируемых спектральных линий, так и на фоновое излучение накладываются шумы ФЭУ и электрические наводки в блоке передачи и обработки информации. Экспериментально было установлено, что суммарный шум имеет распределение плотности вероятности близкое к нормальному.

Для устранения шумов использовалась низкочастотная цифровая фильтрация. Было рассмотрено несколько цифровых фильтров (фильтр Баттерворта, эллиптический, Чебышева), но ни один из них не дал удовлетворительных результатов при коррекции сканов. Поэтому фильтрация сканов производилась следующим образом. Находилась преобразование Фурье корректируемого скана. Действительная и мнимая его части свёртывались с окном специальной формы и производилось обратное преобразование Фурье.

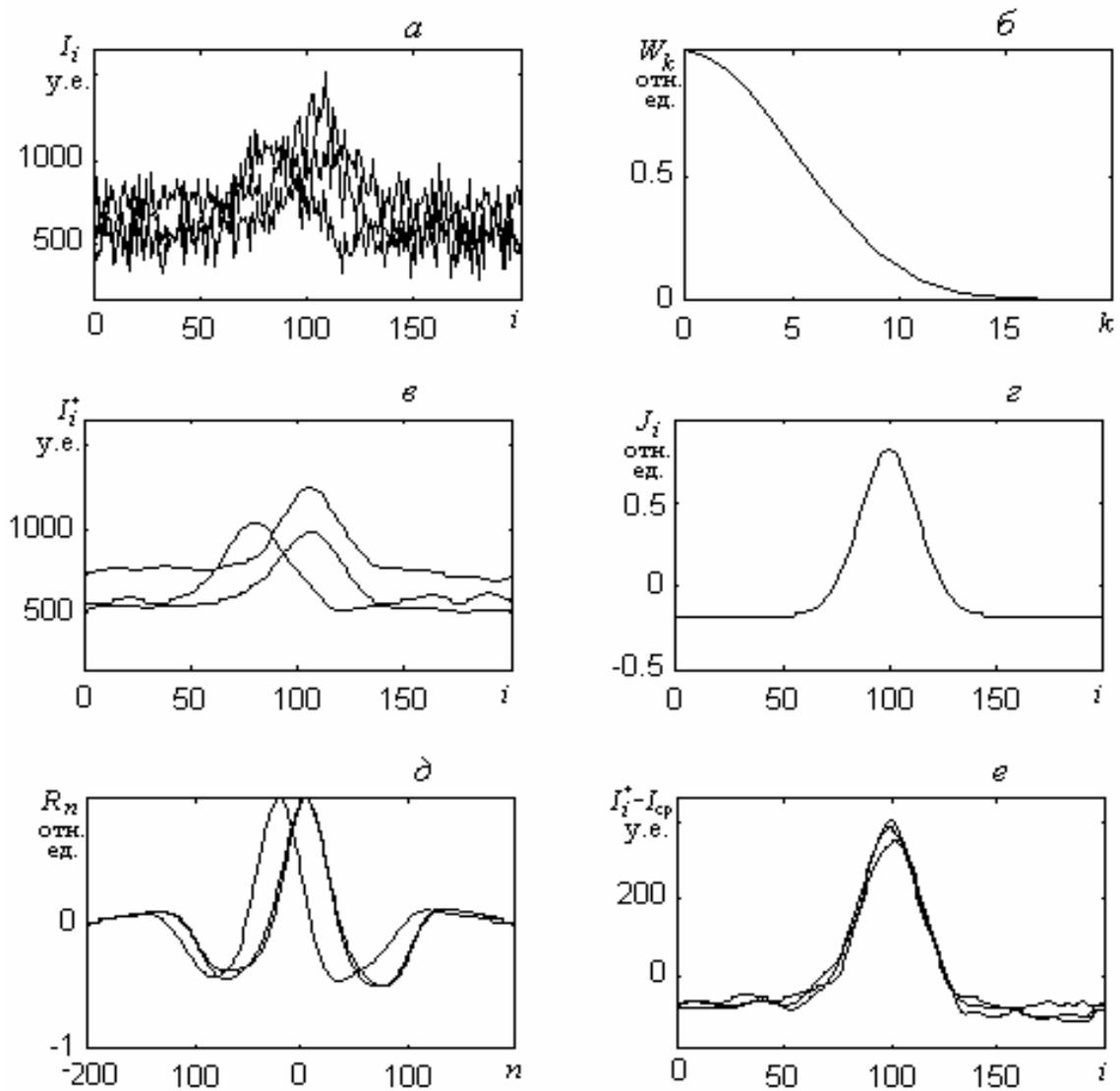


Рис. 1. Этапы обработки сканов: а) необработанные сканы; б) часть фильтрующего окна; в) сканы после фильтрации; г) эталон; д) корреляционные функции; е) совмещённые сканы (базовые линии также совмещены).

Пусть скан описывается дискретной функцией:

$$I(\lambda_i) = I_0 + I_m \cdot \exp\left[-\left(\frac{\lambda_i - \lambda_m}{\gamma_D}\right)^2\right] + \xi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность фона плазмы, I_m — максимальное значение интенсивности исследуемой спектральной линии на длине волны λ_m ; $\gamma_D = \Delta\lambda_D/2\sqrt{\ln 2}$; $\Delta\lambda_D$ — ширина линии с гауссовым контуром для оптически тонкого слоя; ξ_i — отсчёты шума [7].

При фильтрации скана такого вида нельзя пользоваться прямоугольным окном, так как это вносит большие искажения. Неплохие результаты даёт окно в виде гауссовой функции (рис. 1, б). Такое окно имеет вид:

$$W(\omega_k) = e^{-\beta^2 \omega_k^2}, \quad k = 1, 2, \dots, N/2, \quad (2)$$

где β — некоторая константа, отвечающая за ширину окна.

Рассмотрим процесс фильтрации окном (2). Дискретное преобразование Фурье для (1) выглядит следующим образом

$$F(\omega_k) = \sum_{i=1}^N I(\lambda_i) e^{-j\omega_k \lambda_i}, \quad k = 1, 2, \dots, N, \quad (3)$$

где j — мнимая единица.

Для эффективной фильтрации скана, $F(\omega_k)$ следует свёртывать с дискретной функцией, симметричной относительно отсчета $N/2$:

$$F^*(\omega_k) = \begin{cases} F(\omega_k) \cdot W(\omega_k), & k = 1, 2, \dots, N/2, \\ F(\omega_k) \cdot W(\omega_{N-k+1}), & k = N/2 + 1, \dots, N. \end{cases} \quad (4)$$

Отсчеты обработанного таким фильтром скана (рис. 1,в) получаются следующим образом:

$$I^*(\lambda_i) = \sum_{k=1}^N F^*(\omega_k) e^{j\omega_k \lambda_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (5)$$

Следует отметить что для нахождения дискретного преобразования Фурье в опытах был использован алгоритм быстрого преобразования Фурье (БПФ) [8].

Полученные после фильтрации сканы представлены на рис. 1,в. Видно, что за счет дрейфа интенсивности фона наблюдается несовпадение сканов по оси ординат, а за счет неточности в определении длин волн — по оси абсцисс. Поскольку значения I_m и S определяются относительно некоторой базовой линии, соответствующей интенсивности фона, то дрейф I_0 может вносить довольно большие погрешности в определение указанных величин. Наиболее простым и в то же время весьма эффективным способом вычисления базовой линии является усреднение отсчётов скана, лежащих вне аналитической спектральной линии. Для совмещения базовых линий различных сканов можно вычесть из отсчётов сканов их математические ожидания (рис. 1,е).

Погрешность определения длины волны приводит к разбросу положений максимумов контуров линий по длинам волн. Это делает невозможным усреднение сканов по ансамблю и при нахождении величины S каждый раз заставляет корректировать положение ворот, соответствующих ширине аналитической спектральной линии. Для совмещения контуров линий по длинам волн, либо помещения максимума линии в центр скана, можно воспользоваться корреляционными функциями (КФ) [8] между полученным сканом I_i^* и неким эталонным сканом J_i (рис.1,з), например, сканом, описываемым выражением вида (1) с $\lambda_0 = (\lambda_{нач} + \lambda_{кон})/2$, нулевым матожиданием и $\xi_n = 0$. Их КФ (рис.1,д) определяются соотношением:

$$R_n(I, J) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I_i J_{i+n}, \quad (6)$$

где $n = -N, \dots, 0, \dots, N$. Максимум КФ будет соответствовать отклонению максимума аналитической линии от центра скана. На практике, по теореме Винера-Хинчина, КФ могут быть вычислены на основании Фурье-образа [8].

Таким образом, алгоритм обработки атомно-эмиссионных спектров для построения калибровочного графика по ряду из L концентраций некоторого элемента при сканировании спектральной линии для каждой концентрации (C) M раз (всего $p=M \cdot L$ сканов) будет следующий:

1. Перед началом непосредственных измерений определяется ширина линии (d) по уровню 0.1 (для дальнейшего вычисления площади под кривой). Эта величина связана с параметром γ_D из (1) следующим соотношением:

$$d = 2\gamma_D \sqrt{-\ln(0.1)}. \quad (7)$$

2. Производится фильтрация сканов с помощью преобразования Фурье (рис. 1,б). Параметр β в (2) можно выразить следующим образом

$$\beta \approx \sqrt{\frac{0.033}{V}} \frac{1}{\gamma_D}, \quad (8)$$

где V — отношение сигнал/шум.

3. Вычисляются математические ожидания для каждого скана и совмещаются базовые линии различных сканов.

4. Определяются максимумы контуров спектральных линий и производится совмещение контуров линий по длинам волн (рис. 1,е).

5. Для каждого контура вычисляются параметры I_m и S .

6. Производится построение калибровочного графика.

Таблица 1. Основные параметры ИСП-спектрометра при проведении измерений

Наименование устанавливаемой величины	Значение устанавливаемой величины
Анализируемые элементы	Cu, Pb
Аналитические линии	CuI 324.754 нм; PbI 220.353 нм;
Шаг сканирования	0.00165 нм
Время накопления	300 мс (Cu), 500 мс (Pb)
Количество измерений в каждой точке сканирования с последующим усреднением	3
Напряжение на ФЭУ	1000 В
Мощность генератора	1200 Вт
Расход охлаждающего потока аргона	11.5 л/мин
Расход плазмообразующего потока аргона	0.20 л/мин
Расход транспортного потока аргона	0.45 л/мин
Скорость подачи пробы	2 мл/мин

В данной работе проводился анализ свинца и меди в водных растворах. Основные параметры прибора при проведении измерений в режиме сканирования контуров аналитических линий приведены в табл. 1. Калибровка спектрометра проводилась с помощью ряда растворов с заданными концентрациями (табл. 2, 3). Было замечено, что на аналитические спектральные линии свинца и

меди накладываются слабые линии других элементов. Интенсивность мешающих линий не изменялась с увеличением концентраций анализируемых элементов. В связи с этим при обработке производилось вычитание постоянных составляющих из измеренных значений интенсивности и площади. Далее для корректного сравнения погрешностей производилась нормировка значений интенсивности и площади аналитических линий, и их погрешностей к единице.

Таблица 2. Сравнение относительных с.к.о. необработанных и обработанных сканов для меди

Концентрация меди, мг/л	Без математической обработки		С математической обработкой	
	$\sigma^C(I_m)$, %	$\sigma^C(S)$, %	$\sigma^C(I_m)$, %	$\sigma^C(S)$, %
$1.0 \cdot 10^{-2}$	33.4	23.5	19.2	18.5
$2.5 \cdot 10^{-2}$	14.6	11.1	9.8	9.3
$5.0 \cdot 10^{-2}$	8.8	4.9	5.2	3.9
$1.0 \cdot 10^{-1}$	4.4	3.1	3.2	2.8
среднее	15.3	10.65	9.35	8.6

Таблица 3. Сравнение относительных с.к.о. необработанных и обработанных сканов для свинца

Концентрация свинца мг/л	Без математической обработки		С математической обработкой	
	$\sigma^C(I_m)$, %	$\sigma^C(S)$, %	$\sigma^C(I_m)$, %	$\sigma^C(S)$, %
1	32.0	51.0	12.5	22.9
2	23.3	14.8	15.1	14.9
5	10.0	8.3	4.4	5.7
10	5.3	2.3	3.8	2.1
Среднее	17.65	19.1	8.95	11.4

В табл.2 приведены относительные с.к.о. I_m и S для ряда из 4-х концентраций меди (по двадцать сканов для каждой концентрации), а в табл. 3 – для ряда из 4-х концентраций свинца (по десять сканов для каждой концентрации).

Видно, что фильтрация и совмещение сканов улучшают точность измерений меди в среднем в 1.6 раза по максимуму интенсивности и в 1.2 раза по площади. Улучшение точности измерений малых концентраций свинца — в 2 раза по максимуму интенсивности и в 1.7 раза по площади. На рис. 2, на примере зависимости $I_m(C)$ для ряда калибровочных растворов, содержащих медь, видно уменьшение интервала погрешностей после обработки.

Уменьшение погрешности измерений, достигнутое в данной работе за счет применения математической обработки спектров аналитических линий меди и свинца, привело к снижению

предела обнаружения обоих элементов. Следует отметить, что данное снижение пределов обнаружения достигается сравнительно дешево без переделки материальной части прибора.

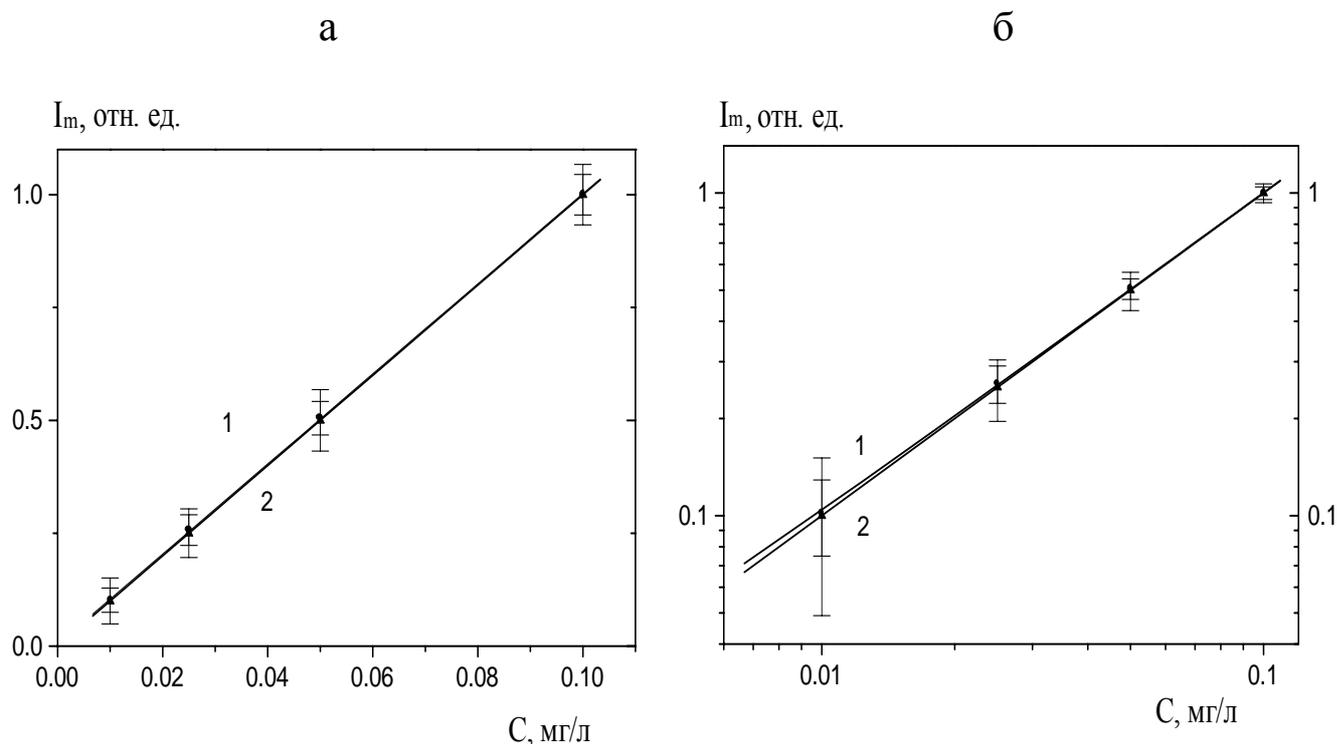


Рис. 2. Калибровочные кривые для аналитической линии меди $\lambda = 324.754$ нм по измерениям максимальной интенсивности. Кривая 1 — без математической обработки сканов, кривая 2 — с использованием математической обработки. Калибровочные зависимости приведены в линейном масштабе (а) и в логарифмическом (б).

Значительно дороже стоит модернизация ИСП-спектрометра, направленная на стабилизацию подачи газа, подачи раствора пробы, на стабилизацию мощности ВЧ-генератора, на увеличение точности настройки монохроматора, на уменьшение шумов электронных устройств. Модернизация ИСП-спектрометра совместно с применением современных методов обработки данных позволит ощутимо снизить пределы обнаружения элементов и приблизить их к показателям ИСП-спектрометров лучших зарубежных фирм.

Авторы благодарны академику В.С. Буракову за полезные замечания, сделанные при чтении рукописи данной работы.

Summary

The results of measurements of small concentration of lead and copper, conducted on a ICP-spectrometer are represented. The influence of various modes of mathematical handling of results to an error of the measurements of the elements in water solutions is investigated. In an outcome the diminution of an error of measurements in 1.2 — 1.9 times is reached.

Литература

1. Чудинов Э. Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Итоги науки и техники ВИНТИ, Аналитическая химия, 2, Москва (1990) 4—10
2. Boss C.B., Fredeen K.J. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Second Edition. Perkin-Elmer Corporation. USA, (1997)
3. Курейчик К.П. Импульсная атомная спектрометрия. Методы измерений, аппаратура, Минск (1989)
4. Glick M.R., Jones B.T., Smith B.W., Winefordner J.D. // Fourier Transform Atomic Absorption Flame Spectrometry with Continuum Source Excitation. Anal. Chem., 1989, 61, № 15, pp. 1694—1697.
5. Исаевич А.В., Козловский А.С., Мисаков П.Я. Исследование аналитических и метрологических характеристик атомно-эмиссионного спектрометра на основе индуктивно-связанной плазмы. Препринт Ин-та молек. и ат. физики НАН Беларуси № 6, Минск (1997)
6. Зайдель А.Н., Калитеевский Н.И., Липис Л.В., Чайка М.П. В кн. "Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов", Ленинград, Москва (1960), Гос. издательство физико-математической литературы. 26-27.
7. Фриш С.Э. В кн.: "Спектроскопия газоразрядной плазмы", Ленинград (1970) 4—10
8. Рабинер Л., Гоулд Б. Теория и применение цифровой обработки сигналов: пер. с англ., Москва (1978)

Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси

*Поступила в редакцию
24.12.1999*

УДК 543.54

Исаевич А.В., Козловский А.С., Лутковский В.М., Мисаков П.Я., Назаров П.В. **Снижение погрешности определения элементов в атомно-эмиссионном спектральном анализе** // Весті НАН Беларусі. Сер. Фіз.-мат. навук. 2000. № . С.

Приводятся результаты измерений малых концентраций свинца и меди, проведенных на ИСП-спектрометре. Исследовано влияние различных способов математической обработки результатов измерений на погрешность определения элементов в водных растворах. В результате достигнуто уменьшение погрешности измерений в 1.2 — 1.9 раза.

Илл. 2. Табл. 3. Библиогр. — 8 назв.

Diminution of an error of the measurement of the elements in the atom emission spectral analysis

A.V. Isaevich, A.S. Kozlovski, V.M. Lutkovski, P.Ya. Misakov, P.V. Nazarov.

Summary

The results of measurements of small concentration of lead and copper, conducted on a ICP-spectrometer are represented. The influence of various modes of mathematical handling of results to an error of the measurements of the elements in water solutions is investigated. In an outcome the diminution of an error of measurements in 1.2 — 1.9 times is reached.