

Моделирование атомно-абсорбционного спектрометра с источником излучения непрерывного спектра

***П.В. Ващенко¹, С.С. Болдова¹, Н.А. Колосов¹, В.А. Лабусов^{1,2}**

¹Институт автоматизации и электротехники СО РАН,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 1

²ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 1

*Адрес для переписки: Ващенко Павел Владимирович, E-mail: vaschenko@vmk.ru

Поступила в редакцию 26 июня 2023 года, после доработки – 24 июля 2023 г.

Атомно-абсорбционная спектрометрия с источником излучения непрерывного спектра становится методом для одновременного многоэлементного анализа, что возвращает интерес к этому методу. Линейный диапазон градуировочного графика, а также пределы обнаружения спектрометров, реализующих этот метод, зависят от параметров аппаратной функции спектрального прибора и линии поглощения, интенсивности источника излучения, уровня рассеянного в приборе излучения и других факторов. Расчёт указанных зависимостей является целью настоящей работы.

Построена теоретическая модель процесса получения сигнала поглощения и разработана программа для его моделирования. Адекватность моделирования проверена сравнением сигналов и градуировочных графиков с экспериментальными, полученными на спектрометре «Гранд-ААС», для нескольких элементов: Cd 228.8022 нм, Be 234.8610 нм, Mn 279.4817 нм и Pb 283.3053 нм, а также для линии Ag 338.289 нм, зарегистрированной на двух полихроматорах с разным спектральным разрешением и уровнем рассеянного излучения. Относительное отклонение измеренного аналитического сигнала от моделированного не превышало 15 % в диапазоне 5 порядков концентраций.

Моделирование показало, что нелинейность градуировочного графика определяется в первую очередь отношением ширины аппаратной функции (разрешения) спектрального прибора и линии поглощения. Вклад рассеяния внутри спектрометра на нелинейность вторичен. Влияние апертурных характеристик линеек фотодетекторов на аналитический сигнал не существенно.

Показано, что по мере уменьшения разрешения спектрального прибора происходит расширение линейной части градуировочных графиков сверху до уровня, определяемого рассеянием в спектрометре. Пределы обнаружения, ограничивающие графики снизу, снижаются по мере уменьшения разрешения до тех пор, пока оно не приблизится к удвоенной ширине линии поглощения элемента. После этого они начинают возрастать.

Ключевые слова: математическое моделирование, атомно-абсорбционная спектрометрия, источник непрерывного спектра, спектрометр, многоканальный анализатор спектров, линейки фотодетекторов.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2023, vol. 27, no. 3, pp. 168-179

DOI: 10.15826/analitika.2023.27.3.005

Simulation of a continuum-source atomic absorption spectrometer

***P.V. Vashchenko¹, S.S. Boldova¹, N.A. Kolosov¹, and V.A. Labusov^{1,2}**

¹Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
1 Akademika Koptyuga Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

²VMK-Optoelektronika, 1 Akademika Koptyuga Ave.,
Novosibirsk, 630090, Russian Federation

*Corresponding author: Pavel V. Vashchenko, E-mail: vaschenko@vmk.ru

Submitted 26 June 2023, received in revised form 24 July 2023

Continuum source atomic absorption spectrometry becomes a method for simultaneous multi-element analysis leading to a renewed interest in this method. The linear range of the calibration curve and the detection limits of continuum source atomic absorption spectrometers depend on the parameters of the instrumental function of the spectral instrument and the absorption line, the intensity of the radiation source, the level of radiation scattered in the instrument, and other factors. Calculating these dependences was the aim of this work.

A theoretical model of the process of the absorption signal formation was constructed, and a computer program for its simulation was developed. Adequacy of the simulation was verified by comparing the absorption signals and calibration curves with the experimental ones obtained on a Grand-AAS spectrometer for several elements: Cd 228.8022 nm, Be 234.8610 nm, Mn 279.4817 nm, and Pb 283.3053 nm, as well as for the Ag 338.289 nm line recorded by two polychromators with different spectral resolution and scattered radiation levels. The relative deviation of the measured analytical signal from the simulated one did not exceed 15% in the concentration range of five orders of magnitude.

The simulation results showed that nonlinearity of the calibration curve was primarily determined by the ratio of the width of the instrumental function (resolution) of the spectral instrument to the absorption line. The contribution of scattering in the spectrometer to the nonlinearity was secondary. The influence of the aperture characteristics of the photodetector arrays on the analytical signal was not significant.

It was shown that decreasing resolution of the spectral instrument resulted in expanding the linear part of the calibration graphs from above to the level determined by scattering in the spectrometer. The detection limits limiting the graphs from below decrease with decreasing resolution until it approaches twice the width of the element's absorption line. After that, they start to increase.

Keywords: mathematical modeling, atomic absorption spectrometry, continuum spectrum source, electrothermal atomizer, simultaneous determination of elements, spectrometer, multichannel spectrum analyzer, linear photodetector arrays

Введение

В настоящее время атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) становится методом одновременного многоэлементного анализа с аналитическими характеристиками, близкими классической одноэлементной ААС. Он реализуется на атомно-абсорбционном спектрометре «Гранд-ААС» с электротермической атомизацией (ЭТА), созданном на основе яркого источника излучения непрерывного спектра (лазерная плазма в ксеноне) и полихроматоров с регистрацией спектра линейками фотодетекторов [1, 2]. Спектрометр внесён в Госреестр средств измерений РФ под № 89108-23.

Известно, что значение абсорбции, измеряемое в центре линии, обратно пропорционально ширине аппаратной функции (разрешению) спектрального прибора [3]. И можно было ожидать, что прибор «Гранд-ААС» будет существенно уступать по пределам обнаружения прибору ContrAA, Analytik Jena AG, так как спектральное разрешение первого составляет 7 и 25 пм в диапазонах 190–350 и 350–850 нм соответственно, а второго 2.7, 6.7 и 12 пм на длинах волн 200, 500 и 900 нм соответственно. Однако пределы обнаружения, получаемые на этих приборах, сравнимы [4]. Кроме того, разрешение спектрального прибора влияет и на диапазон линейности градуировочного графика. Так, например, при использовании спектрометра с низкой разрешающей способностью линейный диапазон отсутствует [5].

Ранее в работах [6, 7] было проведено моделирование спектров поглощения и градуировочных графиков для атомно-абсорбционных спектрометров с непрерывным источником спектра и регистрацией матричным детектором. Линию поглощения задавали как профиль Фойгта, а аппаратную функцию – как прямоугольник. По построенной модели для ширины

щели 500 мкм, дающей ширину линии 44 пм в плоскости детектора при вычислении сигнала абсорбции как интеграла линии предложено аппроксимировать градуировочный график функцией гиперболы, форма которой одинакова для всех элементов и длин волн. Было показано, что уровень рассеянного излучения, доля функции Лоренца, а также температура атомизации влияют только на точку перегиба графика, что компенсируется смещением функции по осям. В данных статьях не рассмотрено влияние дисперсии спектрального прибора, аппаратных характеристик фотодетектора, а также неселективного поглощения на пределы обнаружения и диапазон линейности градуировочного графика. Также представляется грубым задание аппаратной функции спектрального прибора прямоугольником, что далеко от действительности при ширине щели близкой к нормальной. В модели статьи [5] линию поглощения и аппаратную функцию спектрального прибора задавали как треугольники. При достижении определенного значения поглощения контур линии поглощения преобразуется в трапецеидальный с высотой, ограниченной значением рассеянного излучения. Рассматривалось всего два крайних случая с высоким (< 10 пм) и низким (>100 пм) разрешениями.

Таким образом, на основе более совершенных исходных посылок целесообразно проведение компьютерного моделирования процесса получения сигнала поглощения, зарегистрированного линейками фотодетекторов в атомно-абсорбционном спектрометре с источником излучения непрерывного спектра, для определения влияния параметров спектрального прибора и источника на пределы обнаружения и диапазон линейности градуировочных графиков определяемых элементов, что и является целью настоящей работы.

Теоретическая часть

Моделирование сигнала поглощения

На этапе атомизации свободные атомы элемента поглощают излучение источника непрерывного спектра на резонансных длинах волн, присущих этому элементу. 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:

$$I(\lambda) = I_s(\lambda) + [I_0(\lambda) - I_s(\lambda)] \cdot 10^{-[B(\lambda)+A(\lambda-\lambda_0)]}, \quad (1)$$

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.

Так как ширина контура линии определяется, в основном, доплеровским и столкновительным уширением, то для аппроксимации профиля контура линии поглощения $A(\lambda)$ предлагается использовать функцию псевдо-Фойгта, записанную в следующем виде [8]:

$$\begin{aligned} f(x) &= r \cdot l(x) + (1 - r) \cdot g(x), \\ g(x) &= \frac{2}{w(x)} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-4 \ln 2 \frac{(x-x_0)^2}{w(x)^2}}, \\ l(x) &= \frac{2/\pi \cdot w(x)}{1+4(x-x_0)^2/w(x)^2}, \\ w(x) &= \frac{2w_0}{1+e^{a(x-x_0)}}, \end{aligned} \quad (2)$$

где x - координата вдоль линейки фотодетекторов, связанная с λ функцией калибровки прибора по длине волны, x_0 - положение центра контура, $g(x)$ - функция профиля Гаусса, $l(x)$ - функция профиля Лоренца, $w(x)$ - функция ширины, отвечающая также за асимметрию профиля, w_0 - ширина (мкм), a - асимметрия, r - доля контура Лоренца. Данная функция хорошо аппроксимирует профиль контура спектральной линии, имеет малое количество параметров и использует вместо свертки полусумму, что существенно снижает время вычислений без потери точности аппроксимации. Профиль контура псевдо-Фойгта рассчитывался в соответствии с работой [9].

В фокальной плоскости спектрального прибора пространственное распределение излучения вдоль фоточувствительной поверхности линейки фотодетекторов представляет собой свертку спектра прошедшего сквозь атомный пар излучения $I(\lambda)$ с контуром профиля аппаратной функции прибора $F(\lambda)$:

$$I^F(\lambda) = \int F(\lambda') \cdot I(\lambda - \lambda') d\lambda'.$$

Параметры профиля контура аппаратной функции прибора $F(\lambda)$ можно оценить путем аппроксимации функцией псевдо-Фойгта (2) спектральных линий излучения линейчатого спектра, ширина линий

которого существенно уже аппаратной функции спектрального прибора, например, лампы с полым катодом.

Пространственное распределение излучения в фокальной плоскости регистрируется линейкой фотодетекторов и поступает в компьютер в виде дискретной последовательности выходных сигналов фотоячеек линейки:

$$\begin{aligned} s^k &= \overline{s^k} + \xi^k, \\ \overline{s^k} &= \int_{-\infty}^{\infty} S(x - x^k) \cdot I^F(x) dx, \end{aligned}$$

где k - номер фотоячейки, x^k - координата центра фотоячейки, $\xi^k \sim \mathcal{N}(0, (\sigma_s^k)^2)$ - случайный шум выходного сигнала фотоячейки, имеющий нормальное распределение, $S(x - x^k)$ - форма контура апертурных характеристик фотоячейки [10]. Расчет стандартного отклонения шума производится по формуле [11]:

$$\sigma_s^k = \sqrt{\sigma_{\text{шТ}}^2 + \frac{100}{c} s^k}, \quad (3)$$

где $\sigma_{\text{шТ}}$ - шум чтения фотоячейки (отн. ед.), c - зарядовая емкость фотоячейки в электронах.

Таким образом, сигнал поглощения рассчитывается по формуле:

$$a^k = l g \frac{s_0^k}{s^k}, \quad (4)$$

где s_0^k - выходной сигнал фотоячейки k в отсутствии пробы. Стандартное отклонение сигнала поглощения можно оценить по формуле:

$$\sigma_a^k = \frac{1}{\ln 10} \sqrt{\left(\frac{\sigma_s^k}{s^k}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{s_0^k}}{s_0^k}\right)^2}. \quad (5)$$

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:

$$\begin{aligned} I_s(\lambda) &= \alpha I_0 \\ B(\lambda) &= \beta \end{aligned}$$

Расчет аналитического сигнала

В качестве аналитического сигнала примем интеграл спектральной линии поглощения с заданной областью интегрирования [12]:

$$A = \int_{x_0-\Delta/2}^{x_0+\Delta/2} a(x) dx, \quad (6)$$

где x - координата вдоль линейки фотодетекторов, x_0 - положение, соответствующее резонансной частоте λ_0 , Δ - область интегрирования, $a(x)$ - интерполяционная функция (при расчете использована линейная интерполяция), причем $a(x^k) = a^k$.

Расчет линейного диапазона градуировочного графика

Нижняя граница (пределы обнаружения)

В общем случае пределы обнаружения рассчитывают по градуировочному графику при аналитическом сигнале, равном утроенному СКО сигнала холостой пробы. Последнее оценивают по 10 параллельным измерениям. С другой стороны, зная формулу стандартного отклонения сигнала поглощения (5), можно рассчитать стандартное отклонение аналитического сигнала:

$$\sigma_A = \sqrt{\sum^k (\sigma_a^k)^2},$$

где суммирование происходит по области интегрирования сигнала поглощения.

Верхняя граница

С увеличением концентрации аналита происходит отрицательное отклонение градуировочной зависимости от прямо пропорциональной. За верхнюю границу линейности приняли значение концентрации, при которой относительное отклонение от линейности составляет 5 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разработано программное обеспечение на языке Python для моделирования процесса получения сигнала поглощения, зарегистрированного линейками фотодетекторов в атомно-абсорбционном спектрометре с источником излучения непрерывного спектра. Проверку адекватности моделирования проводили путём сравнения расчётных данных с экспериментальными, полученными на спектрометре «Гранд-ААС». Также из эксперимента были получены необходимые для моделирования параметры такие, как коэффициенты неселективного поглощения β и рассеяния α , а также параметры контура аппаратной функции.

Экспериментальная установка

Экспериментальная установка представляет собой атомно-абсорбционный спектрометр с источником излучения непрерывного спектра и электротермической атомизацией «Гранд-ААС» («ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия) [1, 2]. Разрешение спектрометра при входной щели 15 мкм составляет 7 и 20 пм в спектральных диапазонах 190-350 и 350-855 нм для полихроматоров I и II соответственно. В данной работе спектральный диапазон полихроматора II был смещен в коротковолновую область с целью одновременной регистрации одной и той же спектральной линии на обоих полихроматорах. Регистрация спектров осуществляется одновременно 29-ю линейками

фотодетекторов БЛПП-4000 (количество фотоячеек в одной линейке 4096 размером 7x200 мкм). В качестве источника излучения используется плазменный широкополосный источник излучения XWS-65 (Троицкий инженерный центр, г. Москва, Россия) [13]. Атомизация производится в графитовой печи продольного нагрева с пиролитическим покрытием (Schunk, Германия).

Реактивы

В работе использовали деионизированную воду, полученную на установке Direct-Q3 (Millipore, США) с удельным сопротивлением 18.2 МОм/см, ОСЧ азотную кислоту дополнительно очищали дистилляцией без кипения на установке DuoPUR (Millistone, Италия).

Градуировочные растворы готовили из смеси многоэлементных стандартных растворов (в соотношении 1:1):

- МЭС-1 (СОП 15608-2014, НПП "Скат", Россия): Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Na, Cr, Zn, K, P – 50 мг/л, Li – 10 мг/л в 0.5 моль/л HNO_3 ;
- МЭС-3 (СОП 15616-2014, НПП "Скат", Россия): 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 HNO_3 , путем последовательного разбавления в диапазоне 0.153 – 10000 мкг/л. В качестве разбавителя использовали азотную кислоту концентрацией 1.5 %.

Процедура

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

Таблица

Температурная программа

Table

Temperature program

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

Регистрация спектров проводилась с временем базовой экспозиции 1 мс. Сигнал источника излучения непрерывного спектра s_0^k регистрировался непосредственно перед выполнением температурно-временной программы путем усреднения по 2000 измерениям. На этапе атомизации записывалась последовательность из 200 сигналов s^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 [2].

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 пм (1.206 пм и 0.927 пм для доплеровского и столкновительного контуров соответственно). Таким образом, параметры профиля псевдо-Фойгта контура поглощения (2) составили: $w = 4.28$ мкм и $w = 1.57$ мкм (для полихроматора I и II соответственно), $\alpha = 0$, $r = 0.58$.

Аппаратная функция спектрального прибора $F(\lambda)$ была определена путем регистрации излучения спектра лампы с полым катодом (Cu, Zn) и аппроксимации его спектральных линий функцией псевдо-Фойгта (2): $w = 15.75$ мкм, $\alpha = 0.05$, $r = 0.4$ и $w = 14.75$ мкм, $\alpha = 0.07$, $r = 0.62$ для полихроматора I и II соответственно. Так как апертурные характеристики фотоячейки достаточно слабо меняются с изменением длины волны, то были использованы характеристики, измеренные в работе [10] при 405 нм.

Неселективное поглощения β и коэффициент рассеяния α – параметры моделирования, которые подбирали 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.

Область интегрирования при расчете аналитического параметра составляла 3 отсчета ($\Delta = 21$ мкм).

Процесс моделирования спектра поглощения проиллюстрируем на примере линии Ag 338.289 нм, зарегистрированной на полихроматоре I, при концентрации 1.22 мкг/л (рис. 1, а-б) и 313 мкг/л (рис. 1 в-г). На рис. 1, а, в показан спектр прошедшего сквозь атомный пар излучения $I(\lambda)$ (синим), пространственное распределение излучения $I^F(\lambda)$ на поверхности линейки фотодетекторов (оранжевым) и выходные сигналы фотоячеек S^k (черным). На рис. 1, 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 α_k (черным). Видно, что аппаратная функция спектрального прибора $F(\lambda)$ вносит значительное искажение в контур линии поглощения (см. разницу между $A(\lambda)$ и $A^F(\lambda)$), что приводит к занижению амплитуды сигнала поглощения α^k как при низких, так и при высоких концентрациях.

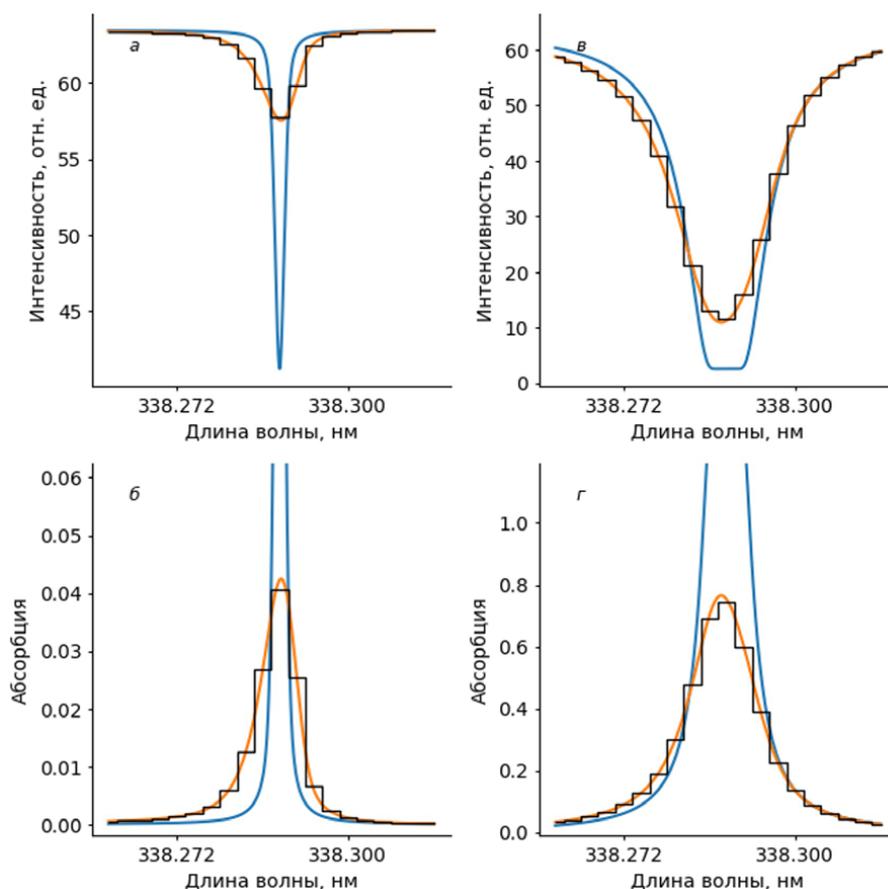


Рис. 1. Моделированные фрагменты спектров в окрестности линии Ag 338.289 нм при концентрациях 1.22 мкг/л (а-б) и 313 мкг/л (в-г): спектры прошедшего сквозь атомный пар излучения (а, в) и спектры поглощения (б, г)

Fig. 1. Simulated fragments of spectra in the vicinity of Ag 338.289 nm line at concentrations of 1.22 µg/L (а-б) and 313 µg/L (в-г): spectra of the radiation passed through the atomic vapor (а, в) and absorption spectra (б, г)

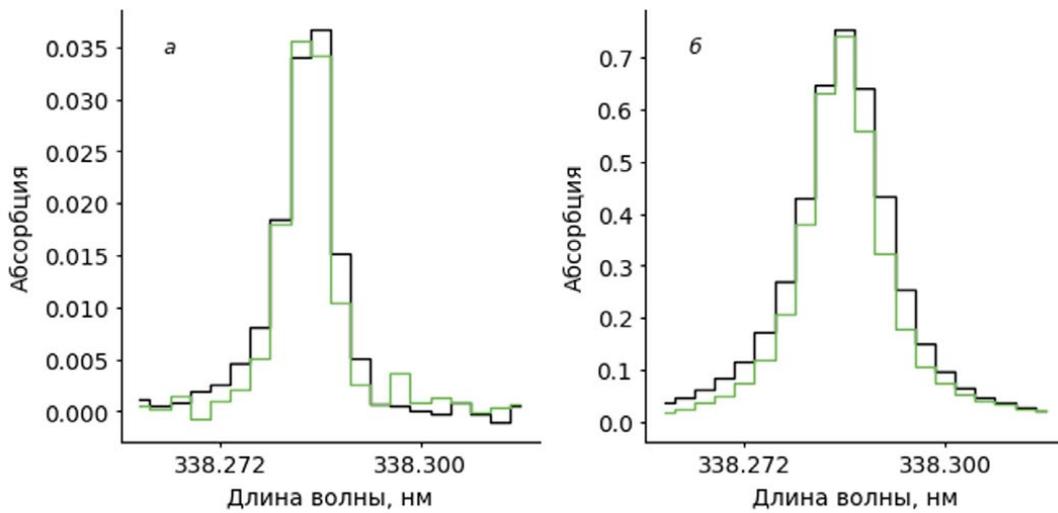


Рис. 2. Фрагменты экспериментального (зеленым) и моделированного (черным) сигналов поглощения в окрестности линии Ag 338.289 нм при концентрациях: а - 1.22 мкг/л, б – 313 мкг/л

Fig. 2. Fragments of the experimental (green) and simulated (black) absorption signals in the vicinity of the Ag 338.289 nm line at concentrations of 1.22 µg/L (a) and 313 µg/L (b)

Проверка адекватности моделирования

На рис. 2, а-б показан моделированный (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.

Сравнение с градуировочными графиками для определения серебра по линии Ag 338.289 нм (рис. 3) 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 моделированного (рис. 3) 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 моделированного составило не более 15 %. Это говорит о том, что построенная модель хорошо описывает зарегистрированный сигнал поглощения, а также градуировочные зависимости в широком диапазоне концентраций.

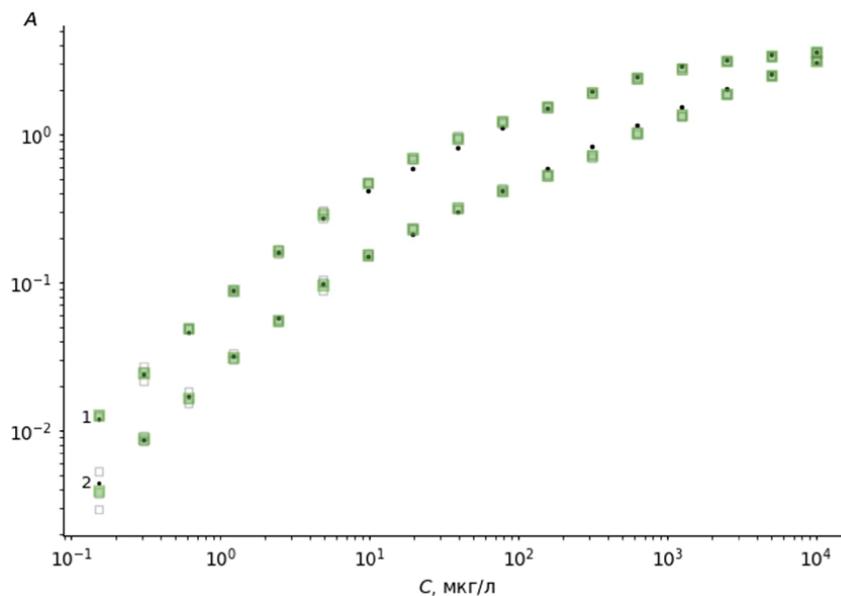


Рис. 3. Экспериментальные (зеленым) и модельные (черным) градуировочные графики для определения серебра по линии Ag 338.289 нм: 1 – полихроматор I, 2 – полихроматор II

Fig. 3. Experimental (green) and simulated (black) calibration curves for determination of silver with Ag 338.289 nm line: 1 – polychromator I, and 2 – polychromator II

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

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

Влияние рассеяния в спектральном приборе

В общем случае коэффициент рассеяния α определяется строением спектрального прибора и зависит от длины волны λ . На рис. 4 показано влияние коэффициента α на градуировочный график для определения серебра по линии Ag 338.289 нм, зарегистрированной на полихроматоре I. Видно, что с увеличением коэффициента рассеяния α снижается аналитический сигнал, увеличивается нелинейность графика в области высоких концентраций и незначительно увеличиваются пределы обнаружения (красным). При этом верхняя граница линейной области графика остается практически неизменной.

Влияние неселективного поглощения

Влияние уровня неселективного поглощения β на градуировочную зависимость по линии Ag 338.289 нм, зарегистрированной на полихроматоре I, показано на рис. 5. Увеличение параметра β приводит к значительному увеличению пределов обнаружения (красным), что определяется снижением регистрируемой интенсивности излучения, а также к завышению определяемой концентрации. При этом верхняя граница линейной области градуировочного графика остается практически неизменной.

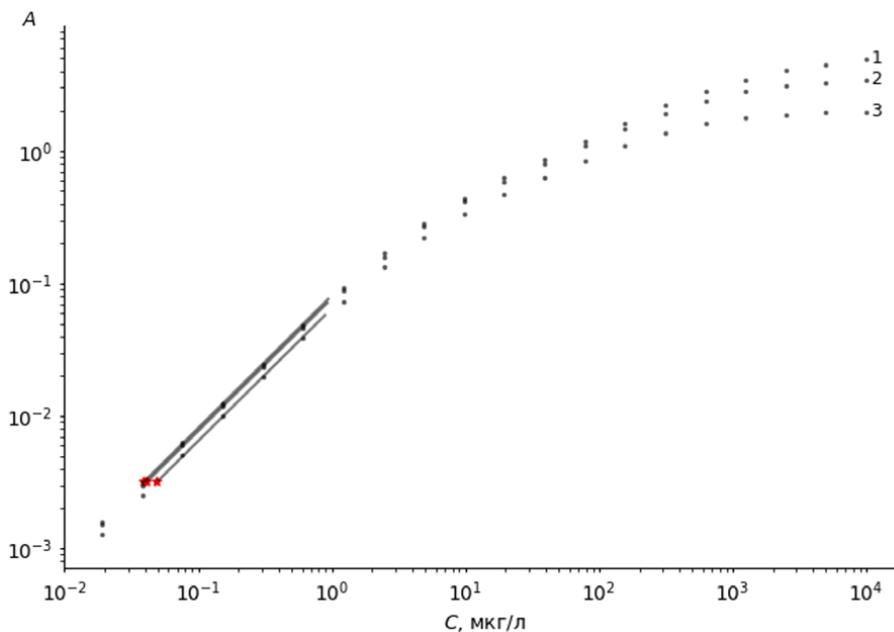


Рис. 4. Моделирование градуировочных графиков при разном коэффициенте рассеяния α : 1 - 0, 2 - 0.05, 3 - 0.10.

Fig. 4. Simulated calibration curves for different scattering coefficient values α : 1 - 0, 2 - 0.05, and 3 - 0.10.

На графиках (рис. 4-5) 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

Для оценки влияния аппаратной функции спектрального прибора $F(\lambda)$ на нелинейность градуировочного графика рассчитаем его для аналитического сигнала (6) по отсчетам зарегистрированного спектра, а также для двух вспомогательных аналитических сигналов: по распределению излучения вдоль фоточувствительной поверхности линейки фотодетекторов до процесса регистрации:

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

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

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

На рис. 6 (а-б) 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. 6 а) вспомогательный градуировочный

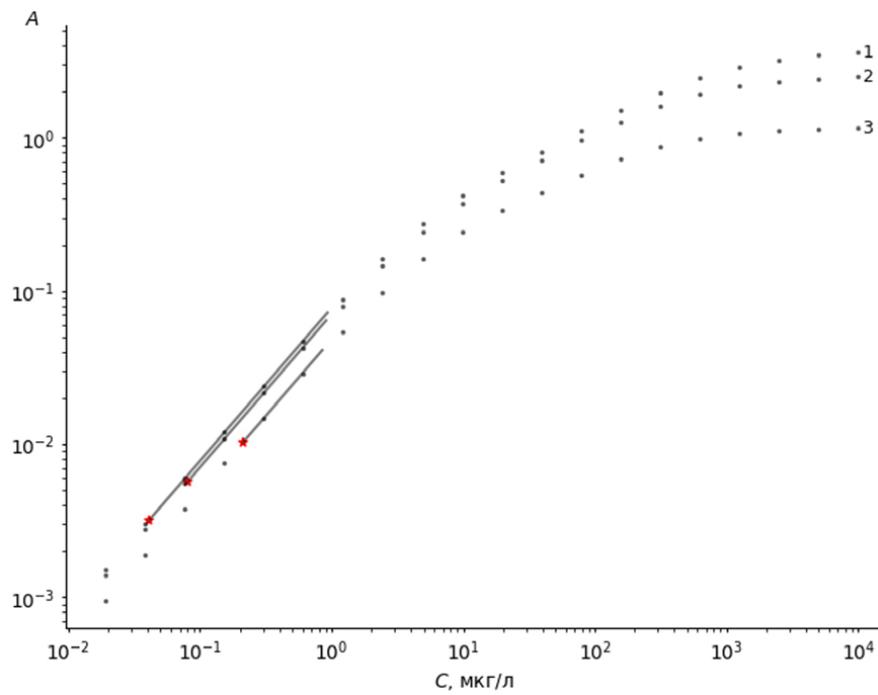


Рис. 5. Моделирование градуировочных графиков при коэффициенте рассеяния $\alpha = 0.04$ и разном уровне неселективного поглощения β : 1 - 0 А, 2- 0.5 А, 3 - 1 А.

Fig. 5. Simulated calibration curves for scattering coefficient $\alpha = 0.04$ and different levels of nonselective absorption β : 1 - 0 А, 2 - 0.5 А, and 3 - 1 А

график А'' (синим) в логарифмических координатах с одинаковым масштабом по осям имеет три линейных участка: 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 А'

(оранжевым) имеет менее выраженный характер. Аналитический сигнал А (черным), рассчитанный по формуле (5), практически не отличается от А', что говорит о слабом влиянии апертурных характеристик на аналитический сигнал.

В случае отсутствия рассеяния $\alpha = 0$ (рис. 6 б), градуировочный график А'' (синим) ожидаемо линеен во всем диапазоне. Однако, график А' (оранжевым) практически не изменился (см. рис. 6 а). Таким образом, можно сделать вывод, что нелинейность

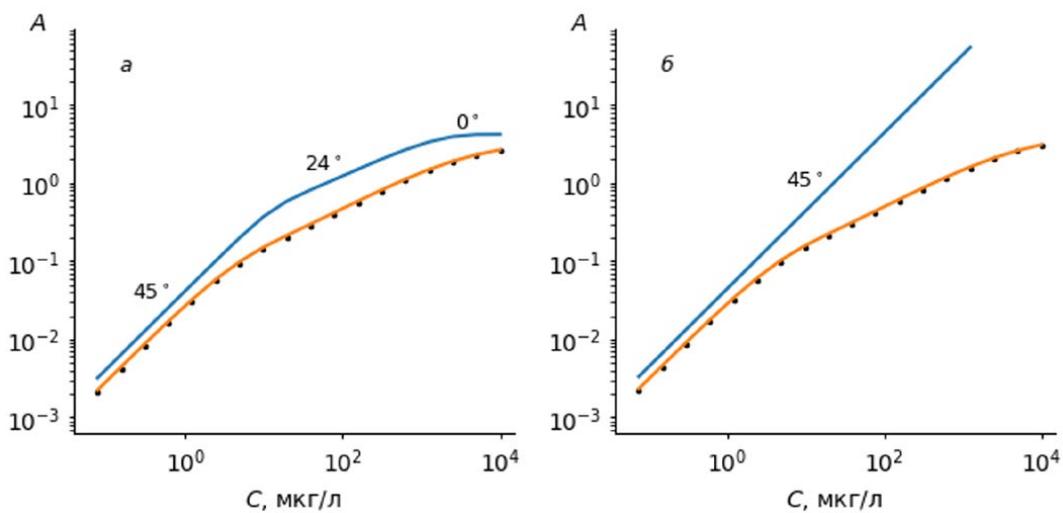


Рис. 6. Моделирование градуировочных графиков, где в качестве аналитического сигнала используется А (черным), А' (оранжевым) и А'' (синим) при коэффициентах рассеяния: а - $\alpha=0.04$, б - $\alpha=0$

Fig. 6. Simulated calibration curves using А (black), А' (orange), and А'' (blue) as an analytical signal for scattering coefficients $\alpha=0.04$ (а) and $\alpha=0$ (б)

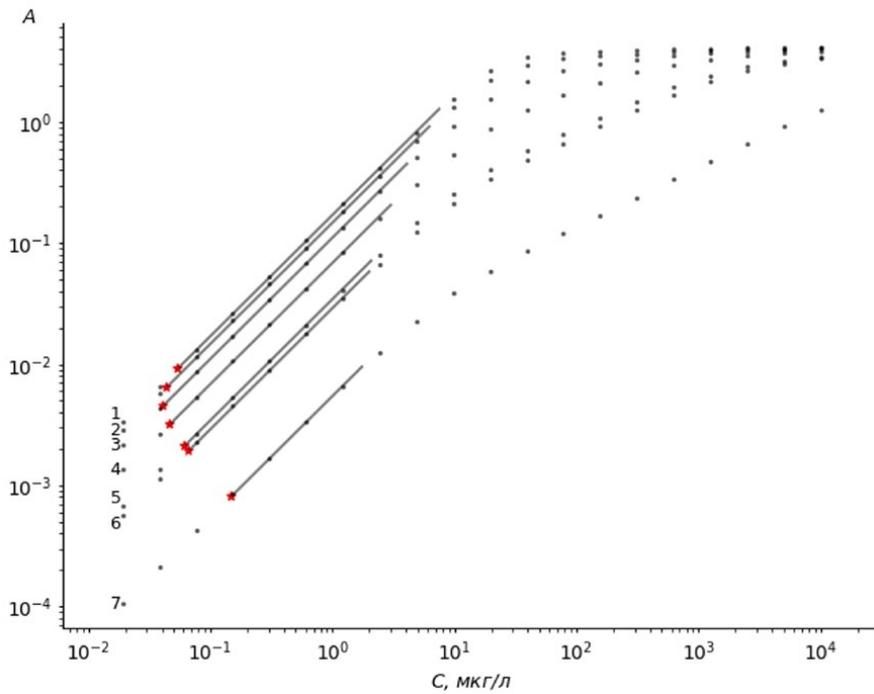


Рис. 7. Моделирование градуировочных графиков при разном разрешении спектрального прибора и одном уровне интенсивности источника излучения $I_0(\lambda)$: 1 – 0.9 пм, 2 – 1.8 пм, 3 – 3.6 пм, 4 – 7.25 пм, 5 – 16.4 пм, 6 – 19.8 пм, 7 – 112 пм

Fig. 7. Simulated calibration curves for different resolutions of the spectral instrument and the same intensity of the radiation source $I_0(\lambda)$: 1 – 0.9 pm, 2 – 1.8 pm, 3 – 3.6 pm, 4 – 7.25 pm, 5 – 16.4 pm, 6 – 19.8 pm, and 7 – 112 pm

градуировочных графиков определяется не столько рассеянием, сколько аппаратной функцией спектрального прибора $F(\lambda)$.

Влияние разрешения спектрального прибора

Влияние разрешения спектрального прибора на градуировочную зависимость покажем на примере набора градуировочных графиков (рис. 7) для разрешений, часть из которых соответствует реальным спектральным приборам: 1 – 0.9 пм,

2 – 1.8 пм, 3 – 3.6 пм (Гранд-2000 [14]), 4 – 7.25 пм (Гранд-ААС полихроматор I), 5 – 16.4 пм, 6 – 19.8 пм (Гранд-ААС полихроматор II), 7 – 112 пм (Колибри-2 [15]). Для моделирования был выбран коэффициент рассеяния $\alpha = 0.04$ и постоянная интенсивность источника излучения (уровень регистрируемого сигнала s_0^k меняется пропорционально разрешению спектрального прибора).

На графиках видно, что снижение разрешения приводит к расширению верхней границы линейного диапазона практически до концентрации,

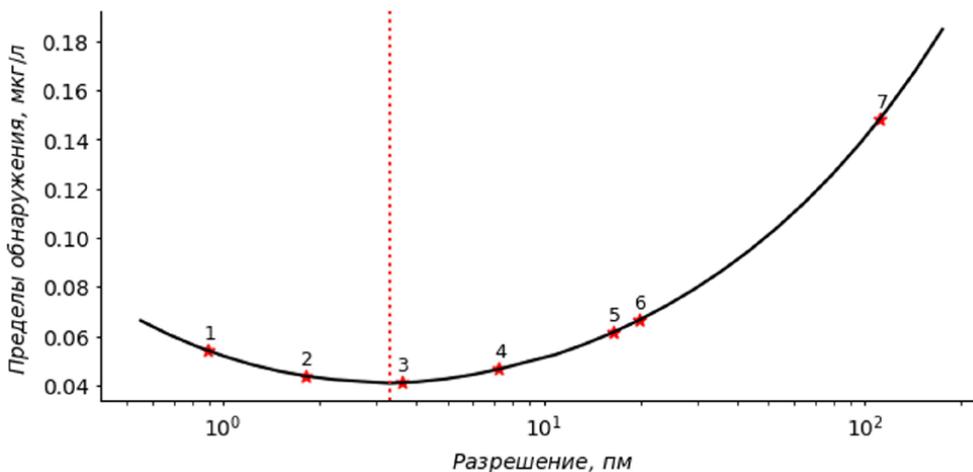


Рис. 8. Моделирование зависимости пределов обнаружения от разрешения спектрального прибора

Fig. 8. Simulated dependences of detection limits on the resolution of the spectral instrument

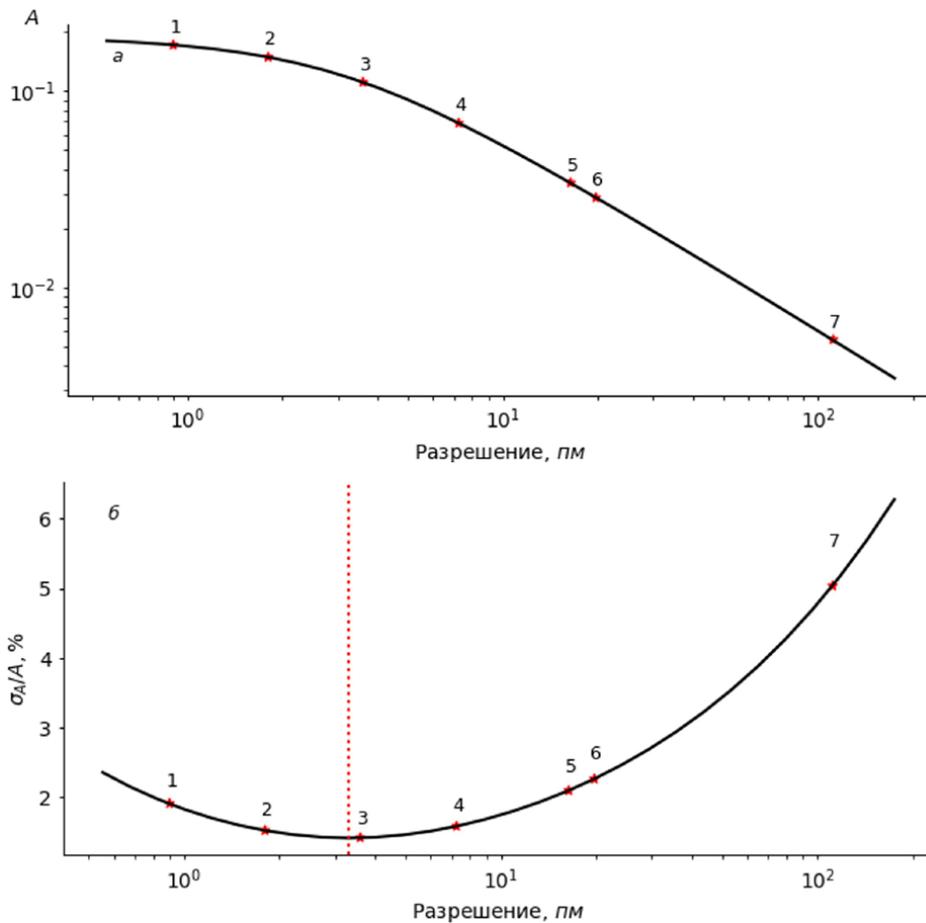


Рис. 9. Моделирование зависимости аналитического сигнала (а) и ОСКО аналитического сигнала (б) от разрешения спектрального прибора при концентрации аналита 1 мкг/л

Fig. 9. Simulated dependence of the analytical signal (a) and the relative standard deviation of the analytical signal (b) on the resolution of the spectral instrument at an analyte concentration of 1 $\mu\text{g/L}$

соответствующей насыщенности линии поглощения, определяемой рассеянием внутри спектрометра. При этом пределы обнаружения (*красным*) начиная с определенного разрешения начинают расти. На рис. 8 показана зависимость пределов обнаружения от разрешения спектрального прибора. Видно, что минимальные пределы обнаружения достигаются при разрешении 3.3 нм, что в 1.9 раз больше ширины линии поглощения Ag 338.289 нм.

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. 9, а). При этом снижается уровень регистрируемой в фокальной плоскости прибора интенсивности источника непрерывного спектра S_0^k , что увеличивает среднее квадратическое отклонение (СКО) аналитического сигнала. Эти два фактора приводят к существованию минимума в зависимости относительного СКО (ОСКО) сигнала поглощения (рис. 9, б), который, как и на рис. 8, достигается при разрешении 3.3 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена теоретическая модель, характеризующая физический процесс получения сигнала поглощения, зарегистрированного линейками фотодетекторов в атомно-абсорбционном спектрометре с источником излучения непрерывного спектра. Разработано программное обеспечение на языке Python для его моделирования. Адекватность моделирования проверена путём сравнения расчётных данных с экспериментальными, полученными на спектрометре «Гранд-ААС», на примере аналитических линий Ag 338.289 нм, Cd 228.8022 нм, Be 234.8610 нм, Mn 279.4817 нм и Pb 283.3053 нм. Относительное отклонение измеренного аналитического сигнала от моделированного не превышало 15 %.

Моделирование подтвердило известный факт, что пределы обнаружения элементов в атомно-абсорбционном спектрометре с источником излучения непрерывного спектра обратно пропорциональны корню квадратному из количества зарегистрированных линейками фотодетекторов 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 апертурных характеристик линеек фотодетекторов на аналитический сигнал не существенно.

Исследование влияния разрешения спектрального прибора на градуировочные графики показало, что по мере уменьшения разрешения происходит расширение линейной части графиков сверху до уровня, определяемого рассеянием в спектрометре. Пределы обнаружения, ограничивающие графики снизу, снижаются по мере уменьшения разрешения до тех пор, пока оно не приблизится к удвоенной ширине линии поглощения элемента. После этого они начинают возрастать. Для аналитической линии Ag 338.289 нм, например, оптимальное разрешение спектрального прибора соответствует 3.3 пм, что в 1.9 раз больше ширины этой линии поглощения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения для одновременного многоэлементного анализа / В.А. Лабусов [и др.] // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22, № 4. С. 451-457.
2. High-resolution continuum-source electrothermal atomic absorption spectrometer for simultaneous multi-element determination in the spectral range of 190–780 nm / V.A. Labusov [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2019. V. 34. P. 1005-1010.
3. Кацков Д.А. Введение в многоэлементный атомно-абсорбционный анализ // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22, № 4. С. 350-442.
4. Болдова С.С., Лабусов В.А., Бокк Д.Н. Оценка аналитических возможностей атомно-абсорбционных спектрометров высокого и низкого спектрального разрешения с источником непрерывного спектра // *Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»*. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2018. С. 140-149.
5. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range / Katskov D [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part B*. 2012. V. 71–72. P. 14–23.
6. Harnly J.M., Smith C.M.M., Radziuk B. Extended calibration ranges for continuum source atomic absorption spectrometry with array detection // *Spectrochim. Acta, Part B*. 1996. V. 51, № 9-10. P. 1055–1079.
7. Wichems D.N., Fields R.E., Harnly J.M. Characterization of hyperbolic calibration curves for continuum source atomic absorption spectrometry with array detection // *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. V. 13. P. 1277–1284.
8. Stancik A.L., Brauns E.B. A simple asymmetric lineshape for fitting infrared absorption spectra // *Vib. Spectrosc.* 2008, V.47. P. 66–69.
9. High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry / Welz B. [et al.]. Weinheim: Wiley-VCH. 2005. 295 p.
10. 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, № 1-2. С. 22-26.
11. 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.
12. 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.
13. [Электронный ресурс]: <http://trdc.com/tpost/j7is765rj1-plazmennii-istochnik-sveta-xws-65/> сайт компании "Троицкий инженерный центр" (дата обращения: 14.03.2023).
14. Дзюба А.А., Лабусов В.А., Зарубин И.А. Новый атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-2000» // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2022. Т. 88, № 1, ч. II. С. 27-34.
15. Зарубин И.А., Лабусов В.А., Бабин С.А. Характеристики малогабаритных спектрометров с дифракционными решетками разных типов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85, № 1-2. С. 117-121.

REFERENCES

1. Labusov V.A., Boldova S.S., Selyunin D.O., Skorobogatov D.N., Saushkin M.S., Zarubin I.A., Bokk D.N., Semenov Z.V., Neklyudov O.A., Vashchenko P.V. [High-resolution atomic absorption spectrometer for the simultaneous multielement analysis]. *Analitika i kontrol' [Analytical and Control]*, 2018, vol. 22, no. 4, pp. 451-457. doi: 10.15826/analitika.2018.22.4.003 (in Russian).
2. Labusov V.A., Boldova S.S., Selyunin D.O., Semenov Z.V., Vashchenko P.V., Babin S.A. 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. vol. 34. pp. 1005-1010. doi:10.1039/c8ja00432c.
3. Katskov D. [An introduction to multi-element atomic-absorption analysis]. *Analitika i kontrol' [Analytical and Control]*, 2018, vol. 22, no. 4, pp. 350-442. doi: 10.15826/analitika.2018.22.4.001 (in Russian).
4. Boldova S.S., Labusov V.A., Bokk D.N. [Evaluation of the analytical capabilities of high and low spectral resolution atomic absorption spectrometers with a continuous spectrum source]. *Materialy XVI Mezhdunarodnogo simpoziuma. "Primenenie analizatorov MAES v promyshlennosti" [Materials of the XVI International Symposium. "Application of MAES analyzers in industry"]*. Novosibirsk, 2018, pp. 140-149 (in Russian).
5. Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2012, vol. 71–72, pp. 14–23. doi:10.1016/j.sab.2012.03.007.
6. Harnly J.M., Smith C.M.M., Radziuk B. Extended calibration ranges for continuum source atomic absorption spectrometry with array detection. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1996, vol. 51, no. 9-10, pp. 1055–1079.
7. Wichems D.N., Fields R.E., Harnly J.M. Characterization of hyperbolic calibration curves for continuum source atomic absorption spectrometry with array detection. *J. Anal. At. Spectrom.* 1998, vol. 13. pp. 1277–1284.
8. Stancik A.L., Brauns E.B. A simple asymmetric lineshape for fitting infrared absorption spectra. *Vib. Spectrosc.* 2008, vol.47, pp. 66–69.
9. Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitman U. *High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry*. Weinheim: Wiley-VCH. 2005. 295 p.

10. Vaschenko P.V., Labusov V.A., Shimansky R.V. [Pixel response function of BLPP-2000 and BLPP-4000 photodetector arrays]. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2022, vol. 88, no. 1-2, pp. 22-26. doi: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-22-26> (in Russian).
11. Babin S.A., Labusov V.A. [Estimation of the Optimal Parameters of Multielement Solid-State Detectors for Atomic Emission Spectral Scintillation Analysis]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2014, vol. 18, no. 1. pp. 40-49. doi: [10.15826/analitika.2014.18.1.004](https://doi.org/10.15826/analitika.2014.18.1.004) (in Russian).
12. Vashchenko P. V., Labusov V. A. [Measuring the intensity of spectral lines from discrete counts of line spectra]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2021, vol. 25, no. 4. pp. 350-357. doi: [10.15826/analitika.2021.25.4.012](https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.012) (in Russian).
13. Troitsk Research and Development Center (TRDC) [Trinit Engineering Center]. Available at: <http://trdc.com/tpost/j7is765rj1-plazmennii-istochnik-sveta-xws-65> (accessed 14 March 2023) (in Russian).
14. Dzyuba A.A., Labusov V.A., Zarubin I.A. [GRAND-2000—a new atomic-emission spectrometer]. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2022, vol. 88, no. 1-2, pp. 27-34. doi: [10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-27-34](https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-27-34) (in Russian).
15. Zarubin, I.A., Labusov V.A., Babin S.A. [Characteristics of Compact Spectrometers with Diffraction Gratings of Different Types]. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2020, vol. 56, no. 14, pp. 1436–1440. doi: [10.1134/S0020168520140162](https://doi.org/10.1134/S0020168520140162) (in Russian).