

НАСТРОЙКА ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА С ПРИМЕНЕНИЕМ ВДПЭ

Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС) – один из современных методов качественного, полуколичественного и количественного анализа вещества. Свойство, которое используется при работе с данным методом – это длина волны света, которую вещество поглощает или испускает, а результат АЭС – спектр.

Несмотря на то, что уникальные длины волн и интенсивность излучения (поглощения) света веществом могут сказать многое о качественном и количественном составе пробы, при работе с АЭС очень часто возникают проблемы с точной интерпретацией спектров. Это вызвано тем, что близкорасположенные спектральные линии разных элементов оказывают взаимное влияние друг на друга, усложняя спектр и его дальнейшую расшифровку /1/.

На данный момент нет универсального решения для таких проблем, но обычно, для калибровки приборов АЭС часто применяется планирование эксперимента, нейронные сети и метод опорных векторов. Тем не менее, каждый из таких методов, даже имея весомые плюсы, также имеет серьезные минусы: ресурсоёмкость, недостаточная точность и т.п., поэтому хемометрика, используемая в АЭС, нуждается в новых методах обработки данных, в том числе и основанных на планировании экспериментов.

Ранее нами был опробован известный метод вероятностно-детерминированного планирования эксперимента (ВДПЭ) /2-3/. Он был использован нами для оптимизации условий регистрации спектров в таблетках с борной кислотой. Несколько позже была предложена модификация метода ВДПЭ, которая заключается в использовании в качестве одного из факторов состава образца при одновременном варьировании концентраций всех определяемых компонентов /4/.

В описываемой ниже работе рассматривается возможность использования метода для калибровки спектрометра на определение двух элементов, с автоматическим детектированием аналитических линий, дающих наибольшую точность калибровочных графиков. В качестве используемого материала были взяты оксиды пяти металлов, а именно TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 . В качестве флюса использовалась смесь дигидрофосфата аммония $NH_4H_2PO_4$ с оксидом свинца (II) PbO . Между собой, они были перемешаны в соотношении, указанном в таблице 1, которая представляет собой латинский квадрат 5-го порядка.

Таблица 1 – состав калибровочных смесей, граммы.

| | TiO_2 | ZrO_2 | V_2O_5 | MoO_3 | WO_3 |
|---|---------|---------|----------|---------|--------|
| 1 | 0,99 | 1,92 | 2,86 | 3,82 | 4,79 |
| 2 | 4,78 | 1,04 | 1,93 | 2,94 | 3,85 |
| 3 | 3,82 | 4,85 | 0,96 | 1,98 | 2,93 |
| 4 | 2,91 | 3,81 | 4,82 | 1,02 | 1,98 |
| 5 | 1,97 | 2,87 | 3,82 | 4,83 | 1,02 |

В отличие от наших ранних исследований, концентрации каждого из элементов меняются более круто, что позволяет лучше оценить разрабатываемую методику на предмет допустимого диапазона концентраций. В план эксперимента, наряду с составом образца, были включены также настраиваемые параметры прибора «ЛАЭС Матрикс Континуум». В число используемых параметров вошли энергия лампы накачки лазера, время задержки первого затвора модулятора добротности, время задержки второго затвора модулятора добротности, время задержки начала экспонирования и общее время экспонирования ПЗС-матрицы. Исходя из этих факторов, был составлен определенный план эксперимента. Отдельно готовилась фосфатная шихта путем смешивания дигидрофосфата аммония с оксидов свинца в разных весовых соотношениях.

В полученном массиве данных аналитические линии выявлялись расчетным путем с применением следующего алгоритма:

1) Интенсивности аналитических линий, соответствующих одной концентрации элемента, усреднялась и проверялось наличие восходящей зависимости интенсивности от концентрации.

2) Если обнаруживалась восходящая зависимость, точки аппроксимировались прямой или степенной функцией методом наименьших квадратов. Вычислялся коэффициент корреляции. По справочным данным проверялась правильность отнесения рассматриваемой линии к данному элементу.

3) Линии, для которых были получены максимальные коэффициенты корреляции, использовались в плане эксперимента для получения обобщенного уравнения Протодяконова, описывающего зависимость интенсивности от концентрации и настроек прибора.

4) После исследования абсолютных интенсивностей линий проводилось исследование их относительных интенсивностей (нормализованных по аналитическим линиям свинца), способом, описанным в пунктах 1-3.

Автоматизированный анализ спектров с помощью специально разработанной программы показал, что ряд аналитических линий сохраняет высокую корреляцию интенсивности с концентрацией не зависимо от настроек прибора, и может быть использован для получения обобщенного уравнения без нормализации. Для получения сопоставимых результатов было принято решение использовать нормализацию по линиям свинца для всех исследуемых элементов. В результате нормализации было найдено множество аналитических линий, позволяющих связать интенсивность с концентрацией с приемлемым коэффициентом корреляции. Конечным результатом данной калибровки является уравнение, объединяющее значимые вышеупомянутые факторы для данной исследуемой аналитической линии и её значения R , t_R . Например, обобщенное уравнение по 4 значимым факторам для исследования линий ванадия по свинцу выглядит так:

$$\frac{I_{V(292)}}{I_{Pb(282)}} = \frac{2.268e^{-0.0208X_4} X_4^{-0.09362} (4.632 + \frac{0.3152}{X_1}) \frac{1}{0.2514 + 0.02016X_2}}{5.3172} \cdot 1.62e^{-0.003833X_6} X_6^{0.06519},$$

$$R=0.8732; t_R=16.4409.$$

Также были определены оптимальные настройки лазерного атомно-эмиссионного спектрометра ЛАЭС Matrix Continuum, а именно: энергия лампы - 18, время задержки первого затвора - 130, разность между временем задержки второго и первого затворов - 50, задержка начала регистрации спектров - 2 и время обработки - 1. При этих настройках значение интенсивности является максимальным, а ошибка минимальной.

Резюмируя изложенные ранее данные, можно заключить, что ВДПЭ может быть применен при автоматизированном поиске настроек приборов атомно-эмиссионного спектрального анализа, а также для поиска лучших аналитических линий, позволяющих строить калибровки для количественного анализа.

Литература:

1. Д. Кремерс, С. Радziemски. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. Пер. с англ. под ред. Зорова Н.Б., Москва, Техносфера, (2009).
2. Протодяконов М.М., Тедер Р.И. Методика рационального планирования эксперимента. - М.: «Наука». – 1970.
3. Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. - Алматы: Наука. – 1981.
4. Фомин В.Н., Ковалева А.А., Алдабергенова С.К. Использование многофакторных переменных в вероятностно-детерминированном планировании эксперимента. «Вестник КарГУ», сер. «Химия», №3(87), 2017г