

УДК 543.423: 519.5

## ОПЫТ ОЦЕНКИ ПРЕДЕЛА ОБНАРУЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И СХОДИМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С РЕГИСТРАЦИЕЙ СПЕКТРОВ ТВЕРДОТЕЛЬНЫМ ДЕТЕКТОРОМ

*В.Г.Гаранин, И.Р.Шелпакова, Т.А.Чанышева, Л.Н.Комиссарова*  
Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН,  
630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3  
sheip@che.nsk.su

Поступила в редакцию 14 ноября 2003 г.

На примере методики многоэлементного анализа графитового порошка опробована методология оценки пределов обнаружения микропримесей и погрешностей сходимости в АЭС анализе с регистрацией спектров твердотельным детектором. Показана непротиворечивость распределения аналитических сигналов контрольного опыта логнормальному распределению. Оценены пределы обнаружения 38 элементов и возможности их снижения за счет снижения шумов системы регистрации спектров. Построены модели зависимости относительного стандартного отклонения сходимости результатов анализа от определяемой концентрации, учитывающие ход градуировочных графиков.

**Гаранин Виктор Геннадьевич – научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ им. акад.А.В.Николаева СО РАН, кандидат химических наук.**

**Область научных интересов: современные способы детектирования и обработки аналитических сигналов, атомный спектральный анализ.**

**Автор 14 научных публикаций.**

**Шелпакова Ирина Рудольфовна – главный научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ им. акад.А.В.Николаева СО РАН, доктор химических наук, профессор.**

**Область научных интересов: анализ высокочистых веществ, определение низких концентраций элементов, атомный спектральный анализ.**

**Автор более 140 научных публикаций в**

**отечественных и зарубежных журналах и 2-х монографий.**

**Чанышева Тамара Алексеевна – старший научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ им. акад. А.В.Николаева СО РАН.**

**Область научных интересов: спектральные и химико-спектральные методы определения низких концентраций элементов.**

**Автор более 80 опубликованных работ.**

**Комиссарова Любовь Николаевна – ведущий инженер аналитической лаборатории ИНХ им. акад. А.В.Николаева СО РАН с 20 - летним опытом в области спектрального анализа высокочистых веществ, в том числе с предварительным концентрированием микропримесей методом отгонки основы пробы.**

**Автор 10 научных публикаций**

Регистрация атомно-эмиссионных спектров твердотельными детекторами (ТТД) с компьютерной обработкой зарегистрированных сигналов открывает новые возможности аналитической практики, недоступные ранее из-за трудоемкости. В настоящее время в десятках аналитических лабораторий России и ближнего зарубежья используется многоканальный анализатор спектров – МАЭС, обеспечивающий регистрацию и обработку спектров эмиссии при использовании в качестве полихроматора разных спектрографов и спектрометров – отечественных и зарубежных [1]. В 2001 году на МАЭС получен сертификат об у-

верждении типа средства измерения, и он зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 21013–01.

Цель настоящего исследования – отработка методологии оценки предела обнаружения элементов и погрешности сходимости в атомно-эмиссионном анализе (АЭС) с регистрацией спектров ТТД. В качестве модельной взяли многоэлементную методику определения микропримесей в графитовом порошке с использованием МАЭС. Графитовый порошок, с одной стороны, используется как коллектор примесей при химико-спектральном анализе высокочистых веществ с предвари-

тельным отделением основы пробы экстракцией, отгонкой или другим способом [2], с другой – как основа подготовленных к анализу объектов разной природы в унифицированном методе АЭС анализа [3]. Соответствующая методика предусматривает использование носителя (NaCl) в концентрации 4 мас. % и испарение пробы из кратера графитового электрода (анода) при силе постоянного тока 11 А. Использовали спектрограф PGS-2 с трехлинзовой системой освещения входной щели (17 мкм), оборудованный МАЭС и позволяющий регистрировать непрерывный участок спектра от 200 до 400 нм. Общее время экспозиции 20 с, время одного накопления 250 мс, число накоплений 80.

Нами зарегистрированы по 16 спектров образцов сравнения (ОС) в интервале концентраций от  $1,5 \cdot 10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  мас. % и 16 спектров контрольного опыта (КО). ОС были приготовлены на основе особо чистого графитового порошка введением в него примесей в виде оксидов или растворов соответствующих солей с использованием метода последовательного разбавления. В качестве КО использовали графитовый порошок, содержащий 4 мас. % NaCl.

#### Оценка предела обнаружения определяемых элементов

В основе общепринятого способа оценки предела обнаружения аналита, предложенного Кайзером [4], лежит предположение о нормальном распределении аналитических сигналов (или их логарифмов). Если нормальное распределение не выполняется, должны использоваться другие способы оценки предела обнаружения, например, основанные на неравенстве Чебышева [5]. Экспериментально показано [5-7], что в АЭС с фотографической регистрацией спектров почернения линий для одной и той же концентрации аналита распределены нормально. Поскольку величина  $lgI$  линейно связана с почернением, для интенсивности линии логично принять логнормальное распределение (то же относится к величине определяемой концентрации  $C$ ). Однако при регистрации спектров МАЭС для сигналов КО логнормальное распределение не очевидно. Действительно, на вид распределения слабых аналитических сигналов может влиять следующее:

– шумы детектора могут быть сопоставимы по значению с полезным сигналом [8]. Особенно это относится к аналитическим линиям, не имеющим спектральных наложений линий основы или молекулярного спектра;

– при дрейфе спектра во время анализа, т.е. при изменении положения спектра относитель-

но фотоячеек, расположенные в непосредственной близости от аналитических мешающие линии могут заметно менять свой вклад в интенсивность аналитических линий.

В связи с вышеизложенным было принято решение оценить непротиворечивость распределения сигналов контрольного опыта логнормальному распределению экспериментально. Мы проводили эту оценку по методу Шапиро–Уилки [9, 10] с применением программного пакета “Статистика” [11].

Предел обнаружения ( $C_{min}$ ) рассчитывали по градуировочному графику, построенному в координатах  $lgI - lgC$ , как концентрацию, соответствующую величине  $lgI_{min}$ :

$$lgI_{min} = lgI_{KO} + 2t \cdot s_{lgI_{KO}}, \quad (1)$$

где  $I_{KO}$  – сигнал на месте аналитической линии в контрольном опыте;  $t$  – квантиль распределения Стьюдента для доверительной вероятности 0,95 ( $n = 16$ );  $s_{lgI_{KO}}$  – стандартное отклонение величины  $lgI_{KO}$ .

Величину  $s_{lgI_{KO}}$  для каждой аналитической линии оценивали, используя спектры контрольного опыта. Отметим, что  $s_{lgI_{KO}}$  включает в себя характеристики погрешности как регистрации  $s_{рег}$ , так и погрешности регистрации и погрешность, характеризующую нестабильность источника излучения. В (1) принято  $s_{lgI_{KO}} = s_{lgI_{min}}$ . Формула (1) учитывает как вероятность пропуска сигнала, так и возможность “ложной тревоги” [4, 6].

Из-за неучитываемых спектральных наложений (например, молекулярных полос), а также из-за изменения коэффициента реабсорбции градуировочные графики могут терять линейность как в области малых, так и в области больших концентраций. В связи с этим их в общем случае аппроксимировали полиномами 2-й степени:

$$lgI = a_0 + a_1 lgC + a_2 (lgC)^2, \quad (2)$$

где коэффициенты  $a_0$ ,  $a_1$  и  $a_2$  определялись из экспериментальных данных по методу наименьших квадратов.

Рассмотрим оценку  $C_{min}$  на конкретных примерах.

Мы различали 3 класса аналитических линий:

1) в спектре КО нет аналитической или мешающей линии (аналитическая линия свободна от наложений);

2) в спектре на месте аналитической линии расположена молекулярная полоса или атомная спектральная линия, т.е. существует спектральное наложение;

3) в спектре КО присутствует аналитическая линия определяемого элемента, т.е. он либо содер-

жится в электродах или в графитовом порошке, либо попадает из воздуха, реактивов или посуды.

Примером линии 1-го класса может служить аналитическая линия олова Sn 283,999 нм. Загрязнений оловом обычно не встречается, спектр в месте расположения аналитической линии "чистый", т.е. нет заметных молекулярных или других мешающих линий (рис. 1). Для увеличения числа наблюдений спектры образцов сравнения с содержанием олова существенно ниже предела обнаружения мы рассматривали совместно со спектрами контрольного опыта, т.е. всего было рассмотрено  $N = 48$  спектров. Статистический анализ распределения величины  $lgI$  в спектрах КО не дает оснований отвергать гипотезу нормальности, т.к. полученное значение критерия Шапиро-Уилки ( $W = 0,984$ ) превышает табличное даже для уровня значимости  $\alpha = 0,5$ .

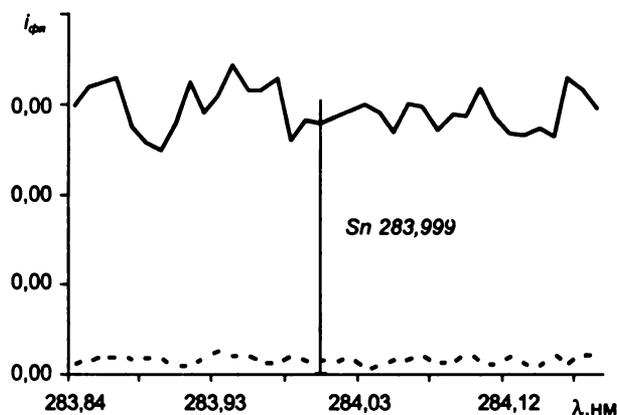


Рис. 1. Спектр контрольного опыта, Sn 283,999 нм (—) и темновой ток (---);  $i_{\phi m}$  — сигнал на фотоячейке.

Для наглядности на рис. 2 показаны соответствующие гистограмма и ожидаемое нормальное распределение.

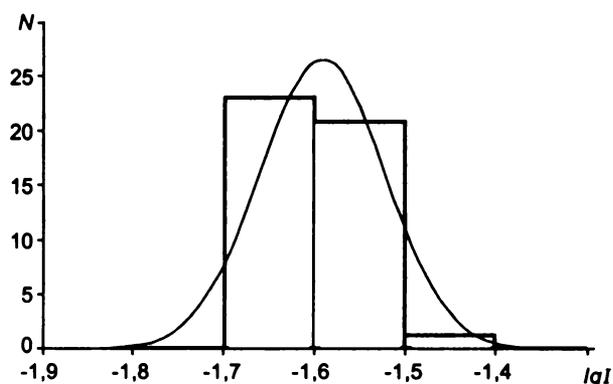


Рис. 2. Распределение величины  $lgI$  в спектрах контрольного опыта, Sn 283,999 нм: Критерий Шапиро-Уилки:  $W_{эксп} = 0,984$ ,  $W_{табл., \alpha=0,5} = 0,974$

Предел обнаружения олова, полученный с использованием (1) и (2), составляет  $1,5 \cdot 10^{-5}$  мас. % (отмечен на градуировочном графике, рис. 3)

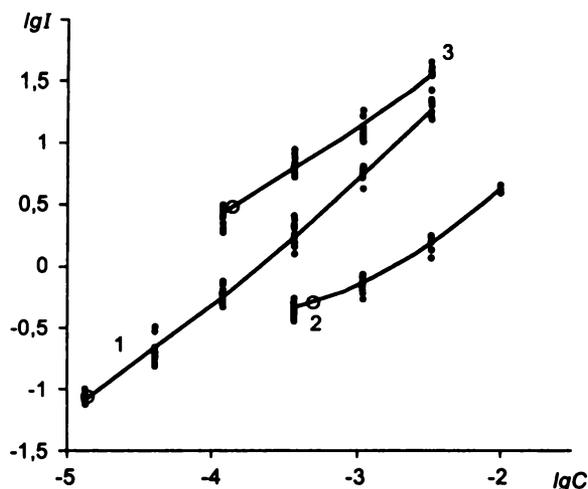


Рис. 3. Градуировочные графики Sn 283,999 нм (1), As 234,984 нм (2) и Si 288,159 нм (3). Кругом отмечены соответствующие пределы обнаружения.

Известно [4], что при слабых аналитических сигналах именно величина  $s_{рез}$  МАЭС определяет величину  $s_{ко}$ , поэтому можно ожидать снижения предела обнаружения олова по линии Sn 283,999 нм путем применения системы регистрации с меньшими собственными шумами.

Пример линии 2-го класса — аналитическая линия мышьяка As 234,984 нм. С загрязнениями мышьяком на практике мы не встречались, спектр в месте расположения аналитической линии содержит молекулярную полосу (рис. 4).

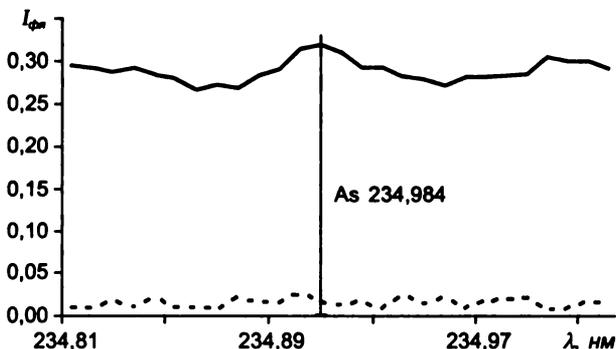


Рис. 4. Спектр контрольного опыта, As 234,984 нм (—) и темновой ток (---);  $i_{\phi m}$  — сигнал на фотоячейке.

Ожидаемое нормальное распределение и гистограмма для величины  $lgI$  в спектрах КО показаны на рис. 5 ( $N = 48$ ). Поскольку  $W_{эксп} > W_{табл., \alpha=0,5}$  гипотеза нормальности не отвергается, величина  $lgI_{min}$  рассчитывается по уравнению (1). В связи с наложением молекулярной линии градуировочный график в области низких концентраций мышьяка теряет линейность (рис. 3). Предел обнаружения мышьяка составляет  $7,1 \cdot 10^{-4}$  мас. %. Очевидно, что при смене системы регистрации существующее спектральное наложение не позволит снизить предел обнаружения в данной методике анализа.

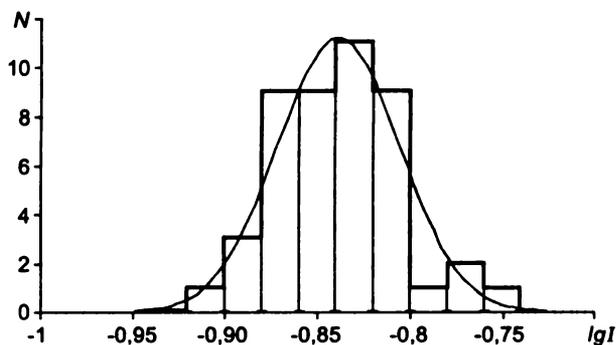


Рис. 5. Распределение величины  $lgI$  в спектрах контрольного опыта, As 234,984 нм: Критерий Шапиро-Уилки:  $W_{эсп.} = 0,978, W_{табл., \alpha=0,5} = 0,974$

Пример аналитической линии 3-го класса – Si 288,159 нм. Загрязнение кремнием, одним из самых распространенных в природе элементов, встречается практически всегда. Любая из стадий подготовки пробы может являться источником загрязнения, кроме того, этот элемент часто содержится в материале электродов и в графитовом порошке. Статистический анализ вида распределения величины  $lgI_{ж.о}$  показал, что  $W_{эсп.} > W_{табл., \alpha=0,5}$  ( $n = 80$ ). Это дает нам право не отвергать гипотезу нормальности (рис. 6).

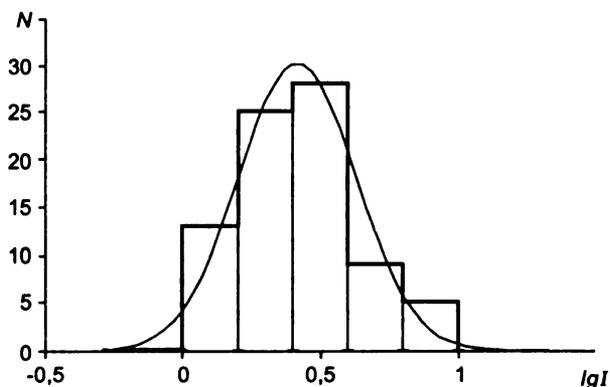


Рис. 6. Распределение величины  $lgI$  в спектрах контрольного опыта, Si 288,159 нм Критерий Шапиро-Уилки:  $W_{эсп.} = 0,975, W_{табл., \alpha=0,5} = 0,974$

Оцененный по градуировочному графику (рис. 3) предел обнаружения кремния, несмотря на высокую чувствительность аналитической линии, составляет всего  $2,0 \cdot 10^{-4}$  мас. %. Кроме кремния, в контрольном опыте содержатся также кальций, магний, железо, алюминий. Анализ вида распределения величин  $lgI$  аналитических линий этих элементов показал, что распределения не противоречат нормальному, и значение  $lgI_{min}$  может быть оценена по (1). Пределы обнаружения распространенных элементов зависят от чистоты графитовых электродов, реактивов, запыленности атмосферы (связанной с временем года) и ряда других факторов, поэтому они могут меняться и должны регулярно контролироваться. Очевидно, что тщатель-

ная проверка всех стадий подготовки проб и использование более чистых материалов позволит снизить пределы обнаружения этих элементов.

В результате проведенных исследований получены значения пределов обнаружения 38 примесей в графитовом порошке (табл. 1). Для всех элементов, приведенных в таблице, результаты анализа нормальности распределения величины  $lgI$  удовлетворяют критерию Шапиро-Уилки.

Таблица 1  
Пределы обнаружения примесей в графитовом порошке\*

Элемент, длина волны	$C_{min}$ , мас. %	Элемент, длина волны	$C_{min}$ , мас. %
Zn 213,856	$1,2 \cdot 10^{-5}$	Si 288,159	$(2,0 \cdot 10^{-4})$
Cd 228,802	$4,7 \cdot 10^{-6}$	Nb 288,32	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Ba 233,527	$9,3 \cdot 10^{-5}$	Ga 294,364	$2,5 \cdot 10^{-6}$
Be 234,861	$5,6 \cdot 10^{-7}$	Ni 300,249	$1,2 \cdot 10^{-5}$
As 234,984	$7,1 \cdot 10^{-4}$	Cr 301,491	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Te 238,576	$2,4 \cdot 10^{-5}$	Ni 305,082	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Co 242,49	$1,9 \cdot 10^{-5}$	Bi 306,772	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Sc 255,24	$2,8 \cdot 10^{-5}$	Al 308,215	$(2,0 \cdot 10^{-5})$
Sb 259,806	$9,4 \cdot 10^{-5}$	Ti 308,803	$7,6 \cdot 10^{-6}$
Fe 259,94	$(3,0 \cdot 10^{-5})$	Mo 317,035	$9,5 \cdot 10^{-6}$
Hf 263,87	$8,8 \cdot 10^{-5}$	Ca 317,933	$(2,0 \cdot 10^{-4})$
Ge 265,118	$2,9 \cdot 10^{-5}$	V 318,54	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Pt 265,95	$2,9 \cdot 10^{-5}$	Y 321,668	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Au 267,595	$4,1 \cdot 10^{-5}$	Cu 324,754	$< 1,5 \cdot 10^{-6}$
Ta 268,51	$2,5 \cdot 10^{-4}$	In 325,609	$3,8 \cdot 10^{-6}$
Tl 276,787	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Ag 328,068	$< 1,5 \cdot 10^{-6}$
Mn 280,106	$2,1 \cdot 10^{-6}$	La 333,749	$2,8 \cdot 10^{-5}$
Mg 280,27	$(1,0 \cdot 10^{-5})$	Zr 339,198	$4,1 \cdot 10^{-5}$
Pb 283,307	$9,6 \cdot 10^{-6}$	Pd 342,124	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Sn 283,999	$1,5 \cdot 10^{-5}$	Co 345,351	$2,9 \cdot 10^{-5}$
Cr 284,324	$2,5 \cdot 10^{-5}$		

Отметим, что присутствие даже небольших количеств матричных элементов пробы в графитовом порошке может изменить предел обнаружения аналита. В этих случаях данные табл. 1 следует рассматривать как ориентировочные.

**Оценка характеристики погрешности сходимости**

Дисперсию величины  $I$  можно представить суммой:

$$s_i^2 = s_{i,о}^2 + I^2 s_{r,о}^2 \tag{3}$$

где  $s_{i,о}$  – относительное стандартное отклонение, характеризующее вариацию условий испарения и возбуждения спектров.

С другой стороны, по закону распространения погрешностей [6] из выражения (2) следует, что

$$s_{lgI} = (a_1 + 2a_2 \lg C) s_{lgC}, \quad (4)$$

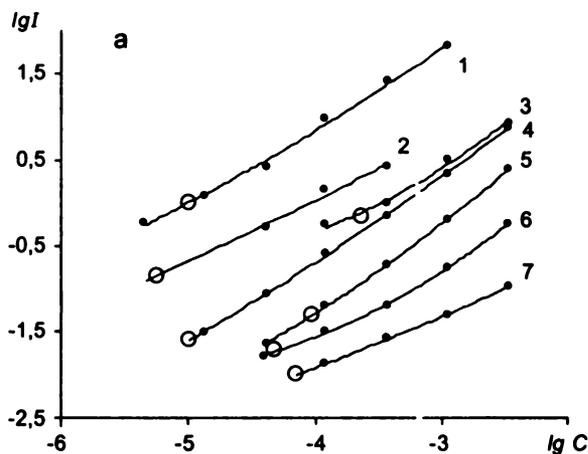
тогда

$$s_{lgC} = \frac{s_{lgI}}{a_1 + 2a_2 \lg C}. \quad (5)$$

Выражение (5) может быть заменено аналогичным:

$$s_{r,C} = \frac{s_{r,I}}{a_1 + 2a_2 \lg C} = \frac{\sqrt{\frac{s_{I_{ко}}^2}{I^2} + s_{r,0}^2}}{a_1 + 2a_2 \lg C}. \quad (6)$$

Мы использовали (6) для моделирования за-



висимости относительной погрешности сходимости единичного определения каждого аналита от его концентрации. Для оценки величины  $s_{r,0}$  использовали усредненное значение  $s_{r,I}$  в спектрах ОС с высокой концентрацией аналита, когда вкладом погрешности регистрации и концентрацией внесенных примесей можно пренебречь. Некоторые из полученных по модели (6) зависимостей приведены на рис. 7. Точками показаны экспериментальные (выборочные) значения  $s_{r,C}$ . Как видно из рисунка, модель удовлетворительно описывает результаты эксперимента.

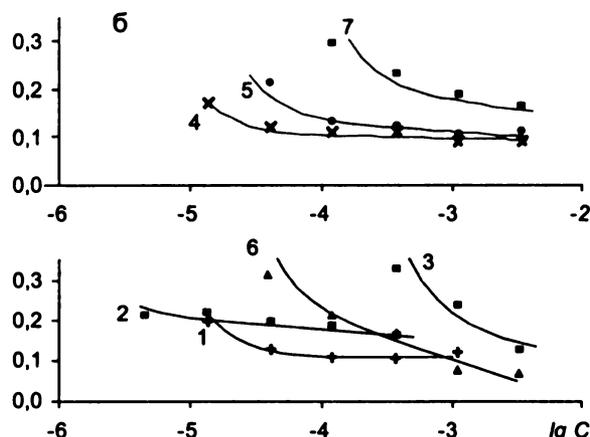


Рис.7. Градуировочные графики (а) и зависимости  $s$ , сходимости от концентрации (б) для Mg 280,27 нм (1), Cd 228,802 нм (2), Ca 317,933 нм (3), Ti 308,803 нм (4), Sb 259,806 нм (5), La 333,749 нм (6) и Nb 288,32 нм (7). Кружком отмечены соответствующие пределы обнаружения.

Зависимости  $s_{r,C} = f(\lg C)$  дали возможность назначить допускаемые расхождения (пределы сходимости) для параллельных значений найденных концентраций. Заметим, что использование логнормального распределения предполагает, что допускаемые расхождения назначаются для отношения найденных концентраций, а не их разностей. Действительно, величина допускаемого расхождения находится из условия

$$\lg C_{\max} - \lg C_{\min} \leq D(f, n, P) s_{lgC} \quad \text{или}$$

$$\frac{C_{\max}}{C_{\min}} \leq 10^{0.43 D(f, n, P) s_{lgC}}, \quad (7)$$

где  $D$  – критерий Пирсона [12];  $f$  – число степеней свободы в эксперименте для вычисления;  $s$ ,  $n$  – число параллельных измерений, для которых ищется допускаемое расхождение;  $P$  – доверительная вероятность. В качестве примера в табл. 2 приведены данные о допускаемых расхождениях 2-х параллельных определений концентрации для элементов, представленных на рис. 7.

Таблица 2  
Допускаемые ( $P = 0,95$ ) значения отношения большей концентрации ( $C_0$ ) к меньшей ( $C_1$ ) для двух параллельных определений концентраций

Элемент, длина волны	Концентрация, мас. %							
	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Ca 317,933	-	-	-	3,0	2,7	1,8	1,5	1,5
Cd 228,802	1,8	1,7	1,7	1,6	1,6	-	-	-
La 333,749	-	-	1,5	1,3	1,2	-	-	-
Mg 280,27	-	1,4	1,4	1,4	1,4	-	-	-
Nb 288,32	-	-	2,5	2,2	1,8	1,7	1,6	1,6
Sb 259,806	-	-	1,8	1,5	1,4	1,4	1,3	1,3
Ti 308,803	-	1,7	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3

Таким образом, с регистрацией спектров МАЭС и их компьютерной обработкой:

- показано, что результаты измерений аналитических сигналов контрольного опыта в многоэлементной методике спектрального анализа графитового порошка не противоречат логнормальному распределению;

- оценены пределы обнаружения 38 элементов и возможности их снижения за счет снижения шумов системы регистрации спектров;

- построены модели зависимости относительного стандартного отклонения сходимости результатов анализа от определяемой концентрации, учитывающие ход градуировочных графиков.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гаранин В.Г. Аналитические возможности многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) в спектральном анализе / В.Г.Гаранин, И.Р.Шелпакова, Т.А.Чанышева // Аналитика и контроль. 1998. №1(3). С.33-40.
2. Юделевич И.Г. Методы анализа высокочистых веществ / И.Г.Юделевич, Л.М.Буянова, И.Р.Шелпакова / Новосибирск: Наука, 1987. 222с.
3. Чанышева Т.А. Унифицированный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа объектов разной природы / Т.А. Чанышева, И.Р.Шелпакова // Аналитика и контроль. 2002. Т.6, №3. С.298-306.
4. Kaiser H. Zur definition der nachweisgrenze, der garantiegrenze und der dabei benutzten bejgriffe// Z. Anal. Chem. 1966. V.216.H.1. P.80-94.
5. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.:Физматгиз,1960. 430 с.
6. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х.И.Зильберштейна. Л.: Химия, 1971. 415с.
7. Орлов А.Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. Л.: Недра, 1986. 215 с.
8. Гаранин В.Г. О погрешностях регистрации и обработки спектров эмиссии многоканальным анализатором эмиссионных спектров / В.Г.Гаранин, И.Р.Шелпакова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1998. Т.64, №9. С.23-25.
9. ГОСТ Р ИСО 5479-2002. Статистические методы. Проверка отклонения распределения вероятностей от нормального распределения. М.: Издательство стандартов, 2002. 31 с.
10. Royston J.P. An extension of Shapiro and Wilk's W test for normality to large samples // Appl. Statist. 1982. V.31, №2. P.125-129
11. Боровиков В.П., Боровиков И.П. STATISTICA. Статистический анализ и обработка данных в среде Windows. М.: ИИД "Филинь", 1997. 608с.
12. Мюллер П. Таблицы по математической статистике. / П.Мюллер, П.Нойман, Р.Шторм // М.: Финансы и статистика, 1982. С.165.

\* \* \* \* \*

#### EXPERIENCE IN ESTIMATION OF MICROIMPURITIES DETECTION LIMITS AND REPEATABILITY OF RESULTS IN ATOMICEMISSION SPECTROMETRY ANALYSIS (AES) WITH SOLID-STATE DELECTION SISTEM FOR SPECTRA REGISTRATION

V.G.Garanin, I.R.Shelpakova, T.A.Chanysheva, L.N.Komissarova

*Methodology of microimpurities detection limits and repeatability estimation in AES analysis with solid-state detection system for spectra registration have been assayed on method for graphite powder multielement analysis. It has been shown that blank signals distributions are not in contradiction with lognormal one. Detection limits for 38 impurities and possible ways for their improvements have been estimated. Models of relative standard deviation dependence on concentration accounting the calibration curves slopes have been built.*