

*В.Ю. Бортников, К.В. Петренко,  
А.Я. Суранов, И.П. Чефранов*

**Автоматизированный экспериментальный комплекс для исследования элементного состава аэрозоля**

Известно, что из-за выбросов промышленных предприятий, транспорта, глобального переноса антропогенного аэрозоля в воздухе находятся различные химические элементы и их соединения, которые накапливаются в верхних слоях почвы. Исследования элементного состава аэрозольных загрязнений актуальны в таких больших городах, как Барнаул. Аэрозольные загрязнения в крупных промышленных центрах носят в основном техногенный характер происхождения [1, 2]. Для комплексного изучения аэрозольных загрязнений необходимо знать его микроструктуру и концентрацию содержащихся в нем химических элементов.

Для исследования химического состава аэрозоля нами был собран и отлажен комплекс аппаратуры, особенностью которого является использование многоэлементного фотоприемника (МЭФ) – фотодиодной линейки в качестве преобразователя излучения в электрический сигнал и программы, написанной в среде Lab View. Применение фотодиодной линейки обосновано экспрессностью получения спектра и простотой расшифровки полученных результатов.

Цель работы – создание автоматизированного экспериментального комплекса на базе установки для исследования элементного состава, описанной в [3]. Осуществлена замена морально устаревшего ФЭУ-9 на МЭФ и самописца «Эндим» – на ЭВМ, а также проведены калибровка и тестирование модернизированной установки для определения концентраций следующих химических элементов: Cd, Fe, Cu, Pb, Si, Al, Mn.

На модернизированном комплексе, блок-схема которого приведена на рисунке 1, проводился качественный и количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ.

Для возбуждения атомных спектров нами был использован источник возбуждения спектров ИВС-28, который может работать в режиме дуги переменного тока. Принцип действия источника заключается в преобразовании электрической энергии питающей сети в дугу переменного тока, возбуждающую между электродами в аналитическом промежутке низкотемпературную плазму, которая излучает характеристический спектр

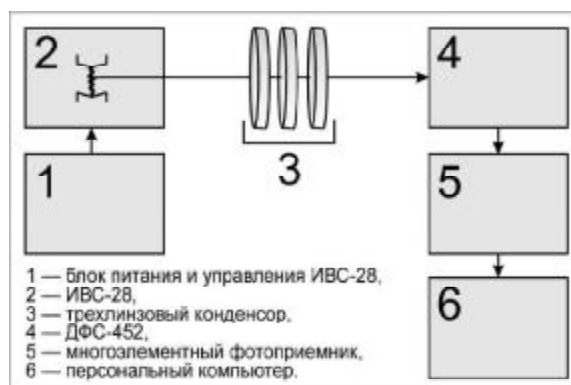


Рис. 1. Блок-схема экспериментального комплекса

исследуемого вещества. Излучение, полученное при сгорании пробы в камере ИВС-28, проходит через трехлинзовый конденсор и попадает на дифракционный спектрограф ДФС-452 высокой разрешающей способности. МЭФ считывает изображение спектра со спектрографа, производит его усиление и оцифровку [4]. Далее производится передача полученных данных в ЭВМ, где происходит анализ данных спектра и их обработка с целью выявления элементного состава.

Из-за влияния фазовых изменений в пробе в процессе ее экспозиции изготовлялась навеска, состоящая из спектрально-чистого графита и зольного остатка в объемном соотношении 3:1. Такое соотношение было получено опытным путем, как наиболее оптимальное для разогрева и устойчивого горения пробы в камере ИВС-28. При учете потерь веществ на этапе озольнения и разбавления графитовым порошком ошибка определения количества элемента составляет ~15–18%. Исследования многокомпонентной экспериментальной пробы проводились в диапазоне длин волн 280–320 нм. Исследуемые образцы помещались в чашечные электроды, которые затем сжигались в камере сгорания спектральной установки под воздействием дуги переменного тока [5–7].

МЭФ собран на базе многоэлементного фотоприемника ФУК1Л2. В его состав входят: однокристалльный микроконтроллер Atmega 128, два 12-разрядных АЦП, операционные усилители

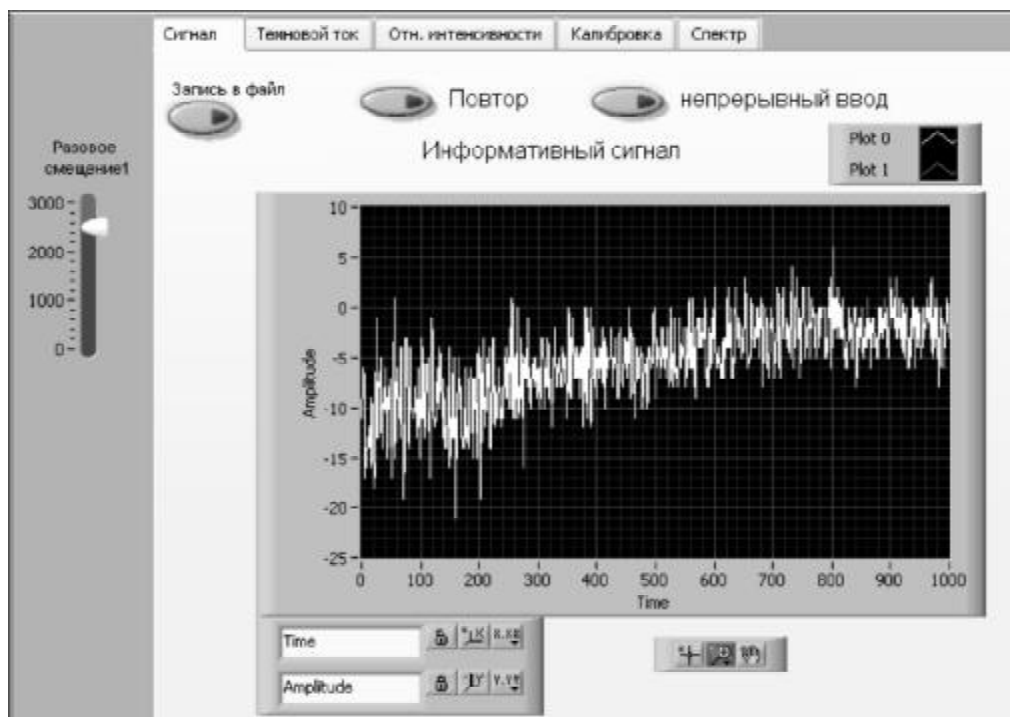


Рис. 2. Окно «Сигнал» программы регистрации спектров

ли, микросхема согласования интерфейсов FT245BM.

МЭФ управляется командами из ЭВМ, которые подаются на микроконтроллер. Микроконтроллер вырабатывает управляющие сигналы для многоэлементного фотоприемника и АЦП, а также осуществляет обмен данными между измерительной головкой и ЭВМ через универсальный последовательный порт компьютера USB с помощью микросхемы FT245BM.

Программное обеспечение для ЭВМ написано в среде разработки LabView 7.0 в виде виртуального прибора. Окно программы с регистрируемым спектром представлено на рисунке 2.

Основные технические характеристики МЭФ: диапазон длин волн спектральных линий – от 200 до 1000 нм; разрешающая способность – 0,04 нм; длина регистрируемого спектра – 40 нм; время регистрации спектра – от 10 мс до 10 с.

Спектр, получаемый на выходе программы, представляет собой массив данных, которые записываются в файл. Это позволяет хранить, анализировать и систематизировать полученные данные.

Способ регистрации спектра с помощью МЭФ несет с собой и определенные проблемы, они связаны главным образом с ограниченным количеством фотоэлементов в линейке, что ухудшает реальную разрешающую способность спектрального прибора. Безусловно, если использовать такой прибор в целях изучения спектров,

то его возможности ухудшаются. В случае задачи определения элементного состава образца методика определения концентрации элементов по яркости их характерных линий, которые нужно отделять от спектральных линий других элементов, не является единственно возможной. Если регистрировать спектр образца в диапазоне длин волн  $\lambda_1 \dots \lambda_2$  при помощи  $N$  элементов фотодиодной линейки, то в качестве результата мы получим набор из  $N$  чисел, являющихся оцифровкой сигналов соответствующих фотоэлементов и характеризующих данный спектр. Другими словами, регистрируемому спектру исследуемого образца можно поставить в соответствие  $N$ -мерный вектор, координаты которого отражают освещенности фотоэлементов.

Спектр исследуемого нами образца будет состоять из спектров отдельных химических элементов, составляющих его. Каждый химический элемент имеет свойственный только ему спектр, который на рассматриваемом нами приборе также будет являться  $N$ -мерным вектором. Тогда  $N$ -мерный вектор спектра образца  $\vec{F}$  будет выражаться линейной комбинацией  $N$ -мерных векторов спектров составляющих его химических элементов с соответствующими весовыми коэффициентами

$$\vec{F} = \sum_{i=1}^k C_i \vec{A}_i, \quad (1)$$

где  $A_i$  –  $N$ -мерные векторы химических элементов;  $C_i$  – весовые коэффициенты их спектров,  $k$  – количество химических элементов.

Очевидно, что (1) можно рассматривать как систему линейных алгебраических уравнений нахождение весовых коэффициентов  $C_i$ . Однако следует иметь в виду, что решение этой системы уравнений будет однозначным только в том случае, если все векторы  $A_i$  являются системой линейно независимых векторов. Количество фотоэлементов в регистрирующей фотодиодной линейке должно быть больше или равно количеству химических элементов, составляющих исследуемый образец. Следует брать количество фотодиодов в линейке большим или равным количеству элементов в периодической таблице Менделеева – это условие является необходимым. Достаточное же количество фотоэлементов определяется степенью схожести спектров различных химических элементов и может быть определено в результате их анализа. Наиболее просто этот анализ можно провести с помощью компьютера.

Из-за наличия погрешности система (1) может оказаться несовместной. Поэтому в данном случае наиболее целесообразным является применение метода наименьших квадратов, т.е. нахождение весовых коэффициентов  $C_i$ , при кото-

рых  $\left| \vec{F} - \sum_{i=1}^k C_i \vec{A}_i \right|^2$  имеет минимальное значение.

Поэтому, следуя методу наименьших квадратов, имеем

$$\frac{\partial}{\partial C_m} \left( \vec{F} - \sum_{i=1}^k C_i \vec{A}_i \right)^2 = 2 \left( \vec{F} - \sum_{i=1}^k C_i \vec{A}_i \right) \vec{A}_m = 0.$$

Преобразовав данное выражение, получим

$$\sum_{i=1}^k C_i (\vec{A}_i \vec{A}_m) = \vec{F} \vec{A}_m.$$

Введем обозначения

$$\vec{A}_i \vec{A}_m = \alpha_{i,m}, \quad \vec{F} \vec{A}_m = \beta_m.$$

Тогда имеем

$$\sum_{i=1}^k C_i \alpha_{m,i} = \beta_m, \quad m = 1, \dots, k. \quad (2)$$

Формула (2) представляет собой систему линейных алгебраических уравнений. Применяя метод Крамера для решения этой системы, имеем

$$C_i = \sum_{j=1}^k (-1)^{i+j} \frac{|M_{j,i}|}{|\alpha|} \beta_j, \quad (3)$$

где  $|M_{j,i}|$  – определитель минора, получающегося вычеркиванием из матрицы  $\alpha$   $j$ -й строки и  $i$ -го столбца;  $|\alpha|$  – определитель матрицы  $\alpha$ .

Подставив в (3) выражение для  $\beta_j$  через  $\vec{F}$  и  $\vec{A}_j$ , получим

$$C_i = \sum_{j=1}^k (-1)^{i+j} \frac{|M_{j,i}|}{|\alpha|} \vec{F} \vec{A}_j = \vec{F} \left( \sum_{j=1}^k (-1)^{i+j} \frac{|M_{j,i}|}{|\alpha|} \vec{A}_j \right). \quad (4)$$

Выражение, стоящее в скобках в формуле (4), представляет собой вектор, являющийся функцией номера  $i$ , а весовой коэффициент спектра химического элемента под номером  $i$  вычисляется скалярным произведением этого вектора на  $N$ -мерный вектор спектра исследуемого образца. Назовем его характеристическим вектором химического элемента с номером  $i$  и обозначим его  $\vec{\varphi}_i$ . Тогда (4) примет вид

$$C_i = \vec{F} \vec{\varphi}_i, \quad (5)$$

где  $\vec{\varphi}_i$  определяется спектром химического элемента, выбранным диапазоном длин волн и количеством фотоэлементов в фотодиодной линейке.

Таким образом, промежуточная задача спектрального анализа определения весовых коэффициентов спектров химических элементов в общем спектре исследуемого образца сводится к измерению  $N$  электрических сигналов фотоэлементов-координат  $N$ -мерного вектора спектра исследуемого образца и скалярному перемножению этого вектора на характеристические векторы химических элементов. Полученные весовые коэффициенты  $C_i$  могут быть использованы для определения физических концентраций элементов в исследуемом образце посредством применения аналитических кривых, получаемых в процессе градуировки прибора.

В ходе проведенных измерений были получены спектры химических элементов, содержащихся в пробах с помощью МЭФ, рассчитаны их концентрации по описанному выше алгоритму расшифровки анализируемых спектров.

Полученные при помощи МЭФ данные были сопоставлены с результатами определения концентрации химических элементов с использованием ФЭУ, значительного расхождения в полученных результатах выявлено не было.

## Литература

1. Бояркина А.П. Аэрозоли в природных планшетах Сибири / А.П. Бояркина, В.В. Бойковский, Н.В. Васильев и др. Томск, 1993.
2. Седунов Ю.С. Атмосфера: Справочник. Л., 1991.
3. Андрухова Т.В. Динамика концентраций химических элементов в снеговом покрове г. Барнаула за 2002–2004 гг. / Т.В. Андрухова, В.И. Букастый, И.П. Чефранов // Известия АГУ. 2005. №1.
4. Суранов А.Я. Измерение параметров дифракционных картин по спектру сигнала системы регистрации на базе многоэлементного фотоприемника // Датчики электрических и неэлектрических величин. Барнаул, 1995.
5. Терек Т. Эмиссионный спектральный анализ / Т. Терек, И. Мика, Э. Гегуш. М., 1982. Т. 1–2.
6. Королев Н.В. Эмиссионный спектральный анализ / Н.В. Королев, В.В. Рюхин. Л., 1978.
7. Борисова О.М. Химические, физико-химические, физические методы анализа / О.М. Борисова, В.Д. Сальников. М., 1991.