

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-14-23>

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ МЕТОДИКИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВАХ В АНАЛИТИЧЕСКОМ ЦЕНТРЕ ОАО «КРАСЦВЕТМЕТ»

© **Илья Александрович Хабеев, Виталий Анатольевич Царенко,
Сергей Ильич Хабеев, Виктор Сергеевич Чехмарев,
Денис Владимирович Грузенкин***

ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В. Н. Гулидова», Россия, 660027, г. Красноярск, Транспортный проезд, 1; *e-mail: D.Gruzenkin@krastsvetmet.ru

*Статья поступила 20 декабря 2019 г. Поступила после доработки 2 марта 2020 г.
Принята к публикации 22 апреля 2020 г.*

Для повышения экспрессности определения золота в сплавах на его основе в лаборатории рентгеноспектральных методов анализа аналитического центра Красцветмета была разработана методика рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), в основу которой положена линейная регрессия, устанавливающая связь между содержанием золота в пробе и интенсивностями излучения входящих в анализируемый сплав элементов. Выбранные методами включения влияющего фактора и оценки корреляции невязок с влияющим фактором уравнение регрессии учитывает влияние на интенсивность линии золота таких элементов, как Ag, Cu, Zn, Ni и Pd. Для нахождения коэффициентов линейной регрессии решают систему линейных алгебраических уравнений (СЛАУ), для составления которой используют виртуальные градуировочные образцы (ВГО) — результаты анализа реальных проб (интенсивности рентгеновских линий элементов и значения содержания золота, полученные методом пробирного анализа), размещенные в электронной базе данных (БД). ВГО, для которых интенсивности линий элементов близки к измеренным для анализируемой пробы, выбирают из БД с помощью фильтра: для каждого из элементов (металлов) в пробе определяют свое значение фильтра. Созданное нами мультиверсионное программное обеспечение (МВП) для решения СЛАУ, интегрированное в лабораторную информационную систему (LIMS), включает несколько алгоритмов, реализованных на различных языках программирования. Применение разработанной методики позволило значительно сократить время анализа, при этом погрешность результатов определения золота не превышает 0,13 %, что сопоставимо с методом пробирного анализа.

Ключевые слова: рентгеноспектральный анализ; регрессионный анализ; определение; золото; сплавы на основе золота; градуировочный образец; Красцветмет; мультиверсионное программное обеспечение.

DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION OF X-RAY FLUORESCENCE TECHNIQUE FOR GOLD DETERMINATION IN JEWELRY ALLOYS AT THE ANALYTICAL CENTER OF THE JSC “KRASTSVETMET”

© **Il'ya A. Khabeev, Vitalii A. Tsarenko, Sergei I. Khabeev,
Viktor S. Chekhmarev, Denis V. Gruzenkin***

JSC “The Gulidov Krasnoyarsk Non-Ferrous Metals Plant”, Transportny proyezd 1, Krasnoyarsk, 660123, Russia;
*e-mail: D.Gruzenkin@krastsvetmet.ru

Received December 20, 2019. Revised March 2, 2020. Accepted April 22, 2020.

A technique of the X-ray fluorescence analysis (XRF) based on a linear regression providing correlation between the gold content in the sample and radiation intensities of the elements of the analyzed alloy is developed at the analytical center of the JSC “Krastsvetmet” (laboratory of X-ray spectral analysis) to increase the rapidity of gold determination in gold-based alloys. The regression equation chosen by the methods including the influencing factor (contributor) and estimating correlation between the disparities and influencing factor takes into account the effect of such elements as Ag, Cu, Zn, Ni, and Pd on the gold line intensity. Virtual calibration samples (VCS) — the results of the analysis of real samples (X-ray line intensities of elements and gold values obtained by the assay method) taken from electronic database (DB)

are used to form a system of linear algebraic equations (SLAE) which is to be solved for determination the desired linear regression coefficients. VCS for which the line intensities of the elements are close to those measured for the analyzed sample are selected from the database using a specific filter: the filter value is determined for each of the elements (metals) in the sample. The developed and integrated into the laboratory information system (LIMS) multi-version software (MVS) for solving SLAE includes several algorithms implemented in various programming languages. The use of the presented methodology significantly reduces the time of analysis. The error of gold determination does not exceed 0.13% which is comparable with that in the assay method.

Keywords: X-ray fluorescence; regression analysis; determination; gold; gold alloys; Krastsvetmet; multi-version software.

Введение

Красцветмет в своей производственной деятельности сотрудничает с большим числом контрагентов, поставляющих на переработку сырье, содержащее драгоценные металлы (ДМ). В условиях конкуренции предприятию необходимо максимально быстро предоставить контрагенту точный результат определения ДМ. Применение новых экспрессных методик анализа позволяет сократить его сроки без потери качества результатов.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) обладает экспрессностью, широким диапазоном определяемых содержаний и точностью, которая обеспечена детально разработанной теоретической базой [1, 2]. Этот метод широко используют в цветной металлургии: применение РФА при производстве драгоценных металлов в ОАО «Красцветмет» описано в работах [3 – 5].

Применяемая методика рентгенофлуоресцентного определения платины, палладия и серебра в сплавах на основе золота позволяет получить результаты анализа за 1 ч. Определение золота методом пробирного анализа занимает 8 ч. Цель настоящей работы — сокращение времени определения золота в ювелирных сплавах за счет применения методики РФА с точностью результатов, не уступающей пробирному анализу.

Экспериментальная часть

Объектом анализа являются принятые у населения ювелирные изделия, изготовленные из сплавов на основе золота, химический состав которых соответствует ГОСТ 30649–99 «Сплавы на основе благородных металлов ювелирные. Марки». Сырье, поступившее на переработку, содержит изделия разной пробы (375, 500, 585, 750, 958 и 999,9) и разных марок в произвольных соотношениях. В данной работе рассматривали сплавы с содержанием золота от 56,0 до 63,0 %.

Поступившее на предприятие сырье подвергается приемной плавке, во время которой вакуумным способом отбирают аналитическую пробу. После выполнения процедур, предусмотренных схемой пробоотбора, на рентгенофлуоресцентный анализ поступают два стержня диаметром

6 мм и длиной 12 – 15 мм. Интенсивности аналитических линий измеряют с использованием рентгеновского спектрометра Axios (PANalytical, Нидерланды) с Мо-анодом. Порядок измерений, условия возбуждения и регистрации рентгеновского спектра приведены в табл. 1. Напряжение и ток не изменяли в ходе выполнения измерений в целях продления срока службы рентгеновской трубки. Процедуру нормирования интенсивностей не проводили.

Выбранные параметры вводили в автоматически выполняемую программу. Зарегистрированные значения интенсивности аналитических линий элементов по сети передавали в информационную систему аналитического центра предприятия LabWare LIMS (лабораторная информационная менеджмент-система). Необходимость передачи информации обусловлена отсутствием в программном обеспечении (ПО) прибора математического аппарата, соответствующего нашим разработкам. Возможность добавления в ПО прибора нового алгоритма расчетов нами не рассматривалась.

Отказ от использования MS Excel® связан с тем, что в перспективе мы планируем работать с базой данных, содержащей информацию о нескольких сотнях тысяч проб.

Обсуждение результатов

Разработка методики. Учитывая сложный химический состав анализируемого материала и широкий диапазон содержаний входящих в него элементов, в основу методики РФА положен способ с использованием уравнения связи как наиболее современного приема учета межэлементных взаимодействий [2]. В качестве уравнения связи использована линейная регрессия вида:

$$C_{Au} = a_0 + \sum_{n=1}^N a_n I_n, \quad (1)$$

где $N = |M| = 8$ — число элементов в пробе; $M = \{Au, Cu, Ag, Zn, Ni, Pd, Pt, Cd\}$ — множество элементов, содержащихся в пробе; C_{Au} — содержание золота в пробе; I_n — интенсивность анали-

тической линии элемента M в пробе; a_0 и a_n — коэффициенты регрессии.

Наилучшую форму регрессии выбирали двумя способами: методом включения влияющего фактора [6] и методом оценки корреляции невязок с влияющим фактором. В первом случае в регрессию включают фактор, обеспечивающий наименьшее стандартное отклонение S , а во втором — наилучшую корреляцию с невязками r^* .

На нулевом этапе для выборки из 3057 проб были рассчитаны коэффициенты уравнения линейной зависимости содержания золота от интенсивности его аналитической линии:

$$C_{Au} = a_0 + a_{Au}I_{Au}. \quad (2)$$

Таким образом, с помощью формулы (2) для каждой пробы из выборки были рассчитаны содержания золота — $C_{Au}^{расч}$, а также значения невязок как разность $C_{Au} - C_{Au}^{расч}$, где C_{Au} — содержание золота, полученное классическим пробирным методом. Затем для уравнения (2) рассчитали стандартное отклонение S , характеризующее расхождение между результатом пробирного анализа и рассчитанным результатом РФА. Значение S , позволяющее оценить влияние химического состава на результат РФА, оказалось равным 0,507 %.

На первом этапе к уравнению (2) был добавлен третий член, $a_{Ag}I_{Ag}$, после чего снова рассчитали коэффициенты и оценили стандартное отклонение. В описываемом случае значение 0,422 % (табл. 2, верхняя строка этапа 1, Ag). Далее к уравнению (2) вместо $a_{Ag}I_{Ag}$ добавляли слагаемое $a_{Cu}I_{Cu}$ и уже для этого уравнения оценили $S = 0,471$ % (см. табл. 2, этап 1, Cu). После проведения расчетов для Zn, Ni, Pd, Pt и Cd был получен ряд значений S , из которых было выбрано минимальное — 0,422 %, принадлежащее фактору I_{Ag} , что и отражено в табл. 2 в столбце «Результат» в верхней строке этапа 1 (+Ag). Наилуч-

шей регрессией, полученной методом включений, в этом случае считается регрессия:

$$C_{Au} = a_0 + a_{Au}I_{Au} + a_{Ag}I_{Ag}. \quad (3)$$

Для реализации метода оценки корреляций рассчитывали корреляции невязок, полученных на нулевом этапе для зависимости (2), попарно с влияющим фактором, например, корреляция для пары (невязки) I_{Ag} , корреляция для пары (невязки) I_{Cu} и т.д. (см. табл. 2, этап 1, нижняя строка). Для получения вывода о наилучшей регрессии выбирали пару с наибольшим коэффициентом корреляции r^* . В рассматриваемом случае такой парой является пара (невязки) I_{Ag} , что отражено в табл. 2 в нижней строке этапа 1 в столбце «Результат» (+Ag) и подтверждает вывод о наилучшей регрессии (3), полученной методом включений.

На втором этапе к выражению (3) поочередно добавляли все факторы, кроме тех, которые уже присутствуют в уравнении регрессии (см. табл. 2, верхняя строка этапа 2). При расчете коэффициентов корреляции используют невязки, полученные для наилучшей регрессии предыдущего этапа, т.е. регрессии (3). Рассчитанные коэффициенты корреляции (см. табл. 2, нижняя строка этапа 2) позволяют получить тот же результат, что и метод включений:

$$C_{Au} = a_0 + a_{Au}I_{Au} + a_{Ag}I_{Ag} + a_{Zn}I_{Zn}. \quad (4)$$

Расчеты для последующих этапов выполнены аналогично описанным (см. табл. 2).

Несовпадение порядка построения регрессии после этапа 6 можно объяснить ошибкой счета для интенсивностей линий платины и кадмия, поскольку более чем в 90 % проб платина и кадмий отсутствуют, так как из 27 марок сплавов, указанных в ГОСТ 30649–99, платину содержат изделия только одной марки, а кадмий — двух марок сплавов. Смешивание принятых у населения изделий разных марок снижает содержание

Таблица 1. Условия регистрации и возбуждения рентгеновского спектра

Table 1. X-ray spectrum registration and excitation conditions

Аналитическая линия	Угол 2θ , °	Напряжение, кВ	Ток, мА	Кристалл	Коллиматор, μ	Детектор	PHD1 LL	PHD1 UL
CuK $_{\alpha}$ -	45,0092	60	60	LiF 200	100	HiperScint	20	80
ZnK $_{\alpha}$ -	41,7706	60	60	LiF 200	100	HiperScint	20	80
PdK $_{\alpha}$ -	16,7038	60	60	LiF 200	100	HiperScint	26	73
AgK $_{\alpha}$ -	15,9570	60	60	LiF 200	100	HiperScint	25	75
AuL $_{\alpha}$ -	36,9546	60	60	LiF 200	100	HiperScint	20	76
PtL $_{\alpha}$ -	38,0350	60	60	LiF 200	100	HiperScint	21	76
NiK $_{\alpha}$ -	48,6730	60	60	LiF 200	100	HiperScint	20	80
CuK $_{\alpha}$ -	15,2378	60	60	LiF 200	100	HiperScint	31	67

этих элементов в конечном материале, что уменьшает влияние Pt и Cd на точность результата анализа. В соответствии с этим можно принять, что рассчитанные на этапе 6 значения S и r^* объективно не отражают степень влияния платины и кадмия на результат рентгенофлуоресцентного определения золота, поэтому было решено пробы, для которых интенсивность линий платины или кадмия превышает определенное значение, направлять на пробирное определение золота, а из ряда влияющих элементов в модели (1) исключить платину и кадмий. Тогда выбранное уравнение связи приняло следующий вид:

$$C_{Au} = a_0 + a_{Au}I_{Au} + a_{Ag}I_{Ag} + a_{Cu}I_{Cu} + a_{Zn}I_{Zn} + a_{Ni}I_{Ni} + a_{Pd}I_{Pd}. \quad (5)$$

Вследствие того, что поступающие на переработку материалы получены смешиванием ювелирных сплавов различных марок, найти оптимальный комплект градуировочных образцов для расчета коэффициентов уравнения (5) затруднительно. Поэтому информацию обо всех анализируемых пробах (номер пробы, содержание золота и интенсивности рентгеновского излучения элементов, входящих в ее состав) сохраняли в базе данных (БД). Золото определяли пробирным методом анализа с погрешностью 0,09 % абс. во всем диапазоне содержаний; интенсивности рентгеновского излучения измеряли с использованием спектрометра Axios (относительное среднеквадратическое отклонение (СКО) выходного сигнала не превышает 1 %). Несмотря на низкое

значение СКО выходного сигнала ежемесячно проводят специальную процедуру (know how) учета стабильности интенсивностей, которая позволяет скорректировать все ранее зарегистрированные интенсивности в соответствии с экспериментальными условиями на настоящий момент. Пересчитываемые таким образом хранящиеся в БД интенсивности могут быть использованы в течение продолжительного времени. В связи с тем, что материал пробы не хранится и передается в переработку, назовем информацию о пробе, хранящуюся в БД, виртуальным градуировочным образцом — ВГО.

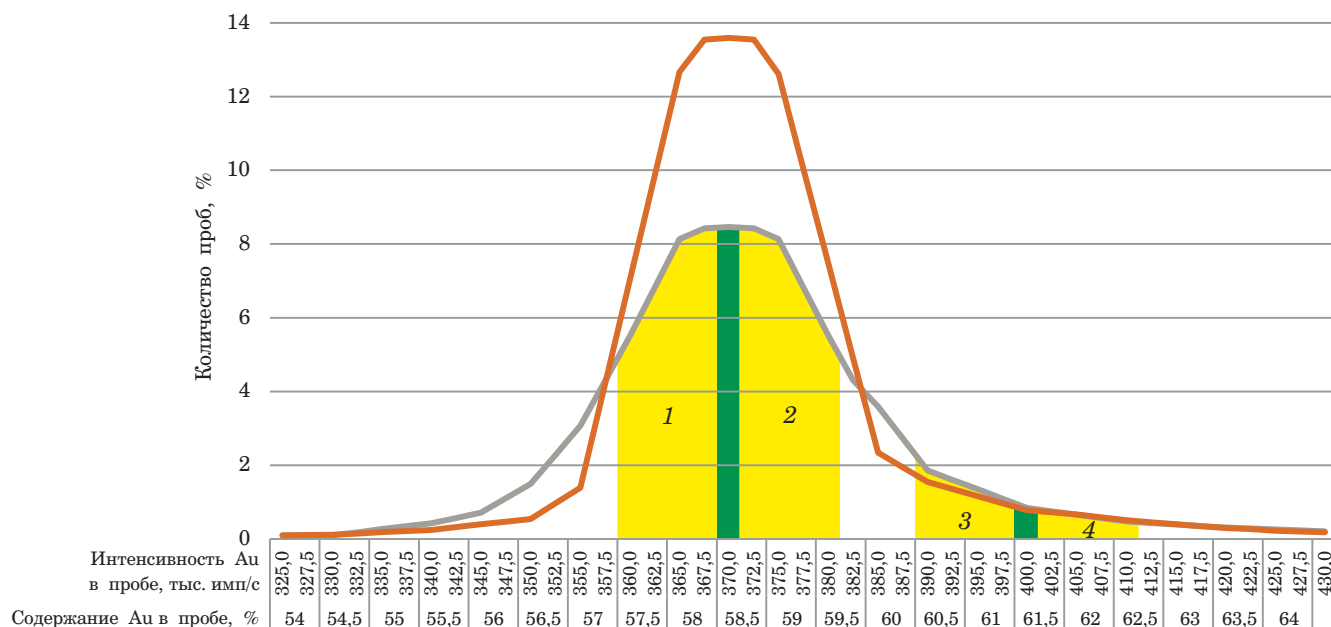
Для измеренной интенсивности излучения элемента анализируемой пробы, например, золота, из БД выбирают те ВГО, для которых значения I_{Au} отличаются от измеренного на величину $\pm \Delta^{Au}$, называемую фильтром. В промежуточной матрице после просмотра всей БД останутся те ВГО, для которых интенсивности попадают в интервал от $I_{Au} - \Delta^{Au}$ до $I_{Au} + \Delta^{Au}$. На следующем этапе сравнивают интенсивность линии, например, серебра, с интенсивностью этой же линии, но уже для ВГО из промежуточной матрицы в соответствии со «своим» фильтром, образуя следующую промежуточную матрицу. Конечная матрица является итогом отработки всех фильтров и, кроме интенсивностей, содержит столбец с содержаниями золота, определенными пробирным методом. Заметим, что порядок применения фильтров соответствует порядку включения элемента в регрессионную зависимость, описанную

Таблица 2. Этапы составления регрессионного уравнения

Table 2. Steps of forming the regression equation

Номер этапа	Критерий	Влияющий фактор							Результат
		Ag	Cu	Zn	Ni	Pd	Pt	Cd	
1	S	0,422	0,471	0,484	0,477	0,491	0,493	0,488	+Ag
	r^*	0,264	0,109	-0,166	-0,136	0,116	-0,001	-0,004	+Ag
2	S		0,397	0,424	0,419	0,431	0,433	0,437	+Cu
	r^*		0,307	-0,109	-0,084	0,096	-0,002	-0,042	+Cu
3	$S_{откл}$			0,344	0,374	0,366	0,381	0,386	+Zn
	r^*			0,236	0,200	0,176	0,047	-0,009	+Zn
4	S				0,293	0,312	0,319	0,318	+Ni
	r^*				0,145	0,128	0,008	0,013	+Ni
5	S					0,252	0,274	0,275	+Pd
	r^*					-0,117	0,007	0,008	+Pd
6	S						0,223	0,230	+Pt
	r^*						0,015	0,021	+Cd
$I_{ср}$, тыс. имп.		40	450	30	20	2,1	1,3	1,4	
$S_{счета}$, %		0,50	0,15	0,58	0,71	2,18	2,77	2,67	

Примечание: для уравнения $C_{Au} = a_0 + a_{Au}I_{Au}$ $S = 0,507$.



Распределение содержания золота и интенсивности линии золота в пробах

Distribution of gold content and gold line intensity in the samples

формулой (5), а просмотр БД начинается от последней по времени проанализированной пробы.

Существует альтернативный способ формирования конечной матрицы: для рассматриваемой пробы из БД выбирают данные с применением всех фильтров одновременно, т.е. пробу из накопленного набора статистических данных включают в конечную матрицу при условии соответствия всем фильтрам. Конечные матрицы, полученные обоими способами, идентичны.

Заметим, что первый способ получения конечной матрицы позволяет оценить эффективность работы фильтра на каждом этапе и путем изменения величины Δ^i ($i = 1, N$, $N = |M| = 6$, M — множество элементов, участвующих в регрессии) найти оптимальную выборку. Выборка считается оптимальной, когда она содержит максимальное число строк с интенсивностями, близкими к полученным для текущей пробы при минимальных значениях фильтров (Δ^i). Второй способ формирования конечной матрицы возможности такой оценки эффективности фильтров не предоставляет, но его выполнение занимает значительно меньше компьютерного времени. Поэтому первый способ построения конечной матрицы целесообразно применять при проведении исследований, а второй — при выполнении анализа на производстве, когда все параметры, в том числе и фильтры, уже подобраны.

Полученная выборка (конечная матрица) представляет собой систему линейных уравнений, корнями которых являются коэффициенты зависимости (5). После выполнения необходимых процедур с матрицей (транспонирование,

получение квадратной матрицы, формирование столбца свободных членов [7]), расчет коэффициентов проводили с применением определителей, так как в MS Excel расчет определителя легкодоступен.

Затем согласно формуле (5) рассчитанные коэффициенты умножают на соответствующие интенсивности и складывают, что позволяет получить значение содержания золота в анализируемой пробе.

Для следующей пробы с набором измеренных интенсивностей так же формируют матрицу статистических данных из БД, по которой вычисляют коэффициенты регрессионного уравнения, а затем рассчитывают содержание золота. Испытания данного алгоритма были проведены с использованием массива из 300 проб. Полученные результаты показали, что для проб, содержащих 56 – 58 % золота, наблюдается систематическое завышение результата анализа на 0,02 – 0,03 %, а для содержащих 59 – 62 % золота — систематическое занижение результата на то же значение. В диапазоне содержаний золота от 58 до 59 % систематических расхождений не наблюдается.

Для выявления причин таких расхождений с использованием информации из БД изучили распределения содержаний золота и интенсивностей линии золота в анализируемых пробах (рисунок).

Распределение содержаний золота указывает на то, что значительная часть проб близка к сплаву 585-й пробы, а в диапазон от 56 до 64 % Au попадает 89,33 % из всех поступающих проб. Положительная асимметрия распределения обусловлена большей долей в материале ювелирных

изделий из сплава 750-й пробы по сравнению с изделиями 375-й пробы. Вид распределения интенсивности линии золота аналогичен, его максимум соответствует пробам с содержанием золота 58 – 59 %.

Менее выраженный максимум распределения интенсивности по сравнению с распределением содержания золота объясняется влиянием химического состава пробы на интенсивность линии золота. Эффекты дополнительного возбуждения или поглощения, напрямую связанные с содержанием того или иного элемента, приводят к увеличению или снижению интенсивности линии золота, что обуславливает «размывание» максимума распределения.

Рассмотрим пробу с интенсивностью линии золота 370 тыс. имп/с (kcps), которая соответствует содержанию золота 58,5 %. Внесем в рисунок фильтр по интенсивности линии золота, равный ± 10 . Участок под кривой распределения интенсивности, площадь которого характеризует количество выбранных из базы данных ВГО для формирования конечной матрицы, состоит из двух равных симметричных частей 1 и 2 (см. рисунок), поэтому можно утверждать, что

$$\int_{360}^{370} f(I) dI = \int_{370}^{380} f(I) dI.$$

Средняя интенсивность линии золота, определенная из конечной матрицы, будет практически совпадать с интенсивностью линии в пробе.

Для сравнения рассмотрим пробу с интенсивностью линии золота 400 тыс. имп/с, находящейся на правой нисходящей ветви распределения. Обозначим цифрами 3 и 4 площади под кривой распределения интенсивности в интервалах 390 – 400 и 400 – 410 тыс. имп/с соответственно. Очевидно, что

$$\int_{390}^{400} f(I) dI > \int_{400}^{410} f(I) dI.$$

В результате применения симметричного фильтра средняя интенсивность линии золота в конечной матрице расходится со значением интенсивности линии золота в пробе на 4 – 7 % отн., приводя к занижению его содержания в итоговом результате.

Аналогичны рассуждения и для пробы с интенсивностью линии золота 340 тыс. имп/с, при этом результат анализа будет завышен. Для исключения «стягивания» результата анализа в сторону значения 58,5 % Au необходимо применять асимметричный фильтр, т.е. значение фильтра Δ^i становится различным (Δ_1^i и Δ_2^i) для вычитания и сложения при нахождении нижней

и верхней границ соответственно при фильтрации интенсивностей из базы данных для формирования конечной матрицы.

Критерием нахождения оптимального фильтра является равенство определенных интегралов:

$$\int_{I_{Au} - \Delta_1^i}^{I_{Au}} f(I) dI = \int_{I_{Au}}^{I_{Au} + \Delta_2^i} f(I) dI,$$

где I_{Au} — измеренная интенсивность линии золота; Δ_1^i , Δ_2^i — фильтры нижней и верхней границ диапазона интенсивностей для выбора проб соответственно.

В описываемом случае первоначально была установлена аппроксимационная зависимость $f(I)$ в виде степенного полинома [8]. Для интегрирования с шагом 1 тыс. имп/с использовали метод трапеций [8], считая его точность достаточной для данной задачи. Эффективность применения несимметричных фильтров оценили с использованием тестовой выборки из 374 проб: в 161 пробе содержание золота составляло менее 58,5 %, а в 213 пробах — превышало это значение. Для каждой пробы было рассчитано содержание золота сначала с применением симметричного фильтра ($C_{Au}^{сим}$), а затем — асимметричного фильтра ($C_{Au}^{асим}$). Результаты сопоставления содержаний золота, рассчитанных с использованием симметричного и асимметричного фильтров, приведены в табл. 3.

Другим способом приблизить среднюю интенсивность линии золота, определенную из конечной матрицы, к ее значению в анализируемой пробе является применение более узких фильтров. Расчеты с применением узких симметричных фильтров были проведены с использованием той же тестовой выборки из 374 проб. Результаты сравнения содержаний золота, рассчитанных с применением узкого ($C_{Au}^{уз}$) и широкого симметричных фильтров, также приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что применение асимметричного фильтра позволяет исключить влияние неоднородного распределения определяемого элемента в виртуальных градуировочных образцах, однако и узкий симметричный фильтр также позволяет учесть неоднородность распределения золота в базе данных. Следует отметить, что применение узких симметричных фильтров, будучи легкорезализуемым, имеет ограничение: хотя сужение фильтров позволяет выбрать из БД ВГО, максимально близкие по химическому составу к анализируемой пробе, оно значительно уменьшает объем конечной матрицы. Поэтому узкие фильтры рекомендуется применять при значительном объеме накопленных ста-

тистических данных (как показывает практика, не менее 4 – 5 тысяч ВГО).

Внедрение разработанной методики. В процессе внедрения методики были выявлены сбои расчетной программы, которые в основном связаны с пробами, химический состав которых по различным причинам не соответствует требованиям ГОСТ 30649–99. Для таких проб программа не может найти в БД необходимое для расчета коэффициентов количество аналогичных ВГО и сформировать конечную матрицу.

Сбои в лабораторной информационной системе недопустимы, поскольку время на восстановление работоспособности после их возникновения является критичным для работы аналитического центра. Существует множество подходов к повышению надежности программного обеспечения [9 – 11]: одним из наиболее популярных и хорошо себя зарекомендовавших из них является применение методологии мультиверсионного программирования (МВП). Данная методология предполагает, что каждый программный модуль (структурная единица ПО, решающая одну задачу) состоит из нескольких (не менее трех) функционально эквивалентных версий, имеющих различия в своей реализации (т.е. версии должны быть диверсифицированы). Поэтому в мультиверсионной программной системе сбой в работе одной версии не приводит к потере работоспособности всей системы [12]. Применение мультиверсионного программного обеспечения (МВПО) целесообразно для решения поставленной задачи, поскольку для решения систем линейных уравнений разных видов используют различные алгоритмы.

Для формирования оптимального состава версий программного модуля решения системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ)

применили компенсационную многоатрибутивную модель выбора оптимального состава МВПО [13]. Таким образом, был определен состав версий модуля, который включает в себя четыре версии, решающие систему линейных уравнений с помощью различных алгоритмов. Для повышения надежности для реализации всех версий использовали различные средства и языки программирования [13]. Это оказалось возможным, поскольку лабораторная информационная система имеет встроенный стандартный функционал для интеграции в свою структуру сторонних программных модулей.

В итоге на базе лабораторной информационной системы аналитического центра Красцветмета была реализована миниатюрная среда исполнения мультиверсионного программного обеспечения, которая позволила управлять работой версий модуля решения СЛАУ. Для определения итогового ответа, который выдается модулем, был реализован алгоритм голосования согласованным большинством [14]. В случае, когда первые две версии выдали один результат, а вторые две — другой, итоговое значение, выдаваемое модулем как решение, не выбирается случайным образом, как описано в работе [14], а определяется путем нахождения меры различия между версиями каждой группы на уровне алгоритмов [15] и языков программирования (для этого языки программирования, на которых реализованы версии, сравнивают по набору признаков, например, типизация, парадигмы и др.) [16]. Таким образом, выбранное решение — это значение той группы версий, отличие между которыми является наибольшим, что повышает надежность программной системы в целом.

Одна из версий модуля решения СЛАУ была реализована на базе лабораторной информаци-

Таблица 3. Результаты расчета содержания золота с использованием различных фильтров

Table 3. Results of gold content calculation using different kinds of filters

Симметричный и асимметричный фильтры				Симметричный и симметричный узкий фильтры			
Содержание золота менее 58,5 %		Содержание золота более 58,5 %		Содержание золота менее 58,5 %		Содержание золота более 58,5 %	
$C_{Au}^{асим} - C_{Au}^{сим}$	Число проб	$C_{Au}^{асим} - C_{Au}^{сим}$	Число проб	$C_{Au}^{уз} - C_{Au}^{сим}$	Число проб	$C_{Au}^{уз} - C_{Au}^{сим}$	Число проб
–0,05	3	–0,03	4	–0,04	8	–0,02	3
–0,04	7	–0,01	9	–0,03	38	–0,01	10
–0,03	35	0,00	14	–0,02	81	0	16
–0,02	78	+0,01	24	–0,01	14	0,01	21
–0,01	16	+0,02	101	0	10	0,02	107
0,00	15	+0,03	51	0,01	7	0,03	48
+0,01	5	+0,04	7	0,03	3	0,04	6
+0,02	2	+0,05	3			0,05	2
Средневзвешенная разность							
–0,018		+0,018		–0,019		+0,019	

онной системы с использованием внутреннего языка программирования системы (LIMS Basic), а три другие — представлены в виде отдельных модулей и интегрированы в LIMS. Языки реализации оставшихся трех версий: SQL, C# и Python.

Для решения СЛАУ в версиях были реализованы следующие алгоритмы: метод Гаусса (LIMS Basic) [17], метод Гаусса – Жордана (SQL), матричный метод (C#) [18]. Версия же на языке Python решает СЛАУ с применением готового класса `linalg` из пакета `numpy`.

Стоит отметить, что перед запуском алгоритма решения СЛАУ каждая версия программного модуля проверяет количество строк (уравнений) в полученной из БД выборке. В случаях, если система содержит менее шести уравнений (6 — количество металлов, интенсивности линий которых включены в формулу (5), но более трех, то по ним рассчитывают коэффициенты линейной зависимости и определяют содержание золота в пробе. Если же конечная матрица содержит менее трех ВГО, то поиск осуществляется по БД в пределах фильтра только по золоту, на основании полученной выборки составляют СЛАУ с двумя неизвестными, т.е. находят только коэффициенты α_0 и α_{Au} из формулы (5). В обоих случаях полученному результату определения золота присваивают статус «предварительный», а саму пробу направляют на пробирный анализ.

В процессе внедрения методики выявлено негативное влияние остановок работы прибора на результаты анализа. Расхождение между результатами РФА и пробирного анализа превышает допустимые 0,13 % в течение некоторого времени, пока не установится требуемая траектория движения электронов в материале анода и выход флуоресценции рентгеновской трубки (РТ) не вернется к оптимальным параметрам. К сожалению, интенсивности линий, измеренные в период нестабильной работы рентгеновской трубки, непригодны для внесения в БД. Для определения окончания периода нестабильной работы РТ было предложено использовать образец контроля стабильности ($KO_{\text{стаб}}$), который представляет собой пробу анализируемого материала с известным содержанием золота, найденным пробирным методом. Для определения состояния работы РТ анализируют $KO_{\text{стаб}}$, полученное содержание золота сравнивают с его аттестованным значением в образце. Если расхождение не превышает погрешности методики, работу РТ считают стабильной.

В период нестабильной работы РТ контрольный образец стабильности анализируют с каждой партией проб, а в период стабильной работы РТ — раз в неделю. Расхождение результатов определения золота в этом образце в качестве по-

правки вносят в результаты анализа сопутствующей группы проб. Следует отметить, что интенсивности линий элементов для проб, проанализированных в период нестабильной работы РТ, исключают из БД с помощью интерфейса, специально разработанного в LIMS. Он предоставляет возможность редактирования БД (добавлять, исключать, изменять значения интенсивностей), а по запросу пользователя может быть сформирован отчет. Через данный интерфейс задают параметры формирования конечной матрицы: количество строк и значения фильтров (предусмотрена возможность задания несимметричного фильтра). Кроме того, если измеренные интенсивности линий элементов превышают предельные значения, что приводит к некорректности результата анализа, статус анализа автоматически изменяется на «предварительный», а проводивший анализ специалист, как и аналитик статистической БД, получает об этом уведомление.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана методика рентгенофлуоресцентного определения золота в ювелирных сплавах, в основу которой положено применение уравнения связи — линейной регрессии. Коэффициенты регрессии рассчитывают с помощью виртуальных градуировочных образцов, размещенных в электронной базе данных. В качестве ВГО используют результаты анализа реальных проб: интенсивности рентгеновских линий элементов, входящих в состав образцов, и значения содержания золота, полученные методом пробирного анализа.

Для анализируемой пробы с помощью фильтров по интенсивностям подбирают соответствующие ВГО и с применением нескольких алгоритмов, реализованных на различных языках программирования, рассчитывают коэффициенты регрессии. Такой подход позволяет повысить надежность и устойчивость к сбоям программного модуля для решения СЛАУ.

Наилучшую форму регрессии выбирали двумя способами: методом включения влияющего фактора и методом оценки корреляции невязок с влияющим фактором. В первом случае в регрессию включают фактор, обеспечивающий наименьшее стандартное отклонение, а во втором — наилучшую корреляцию с невязками. В результате было выбрано уравнение линейной регрессии, учитывающее влияние на интенсивность линии золота таких элементов, как серебро, медь, цинк, никель и палладий.

Различное содержание золота в пробах (56,0 – 63,0 %) приводит к необходимости применения различных фильтров для выбора подходя-

щих ВГО. Исследования показали, что применение асимметричного фильтра для данного материала решает проблему смещения рассчитанных содержаний золота в сторону значения 58,5 %, а для БД, содержащих более 4 – 5 тысяч ВГО, достаточно применения узких симметричных фильтров, что также существенно упрощает алгоритм расчета.

Производственные испытания методики при анализе более чем двух тысяч проб подтвердили выводы, сделанные во время ее разработки. Однако было выявлено негативное влияние остановок в работе рентгеновской трубки на качество результатов анализа: часть проб, проанализированных в период нестабильной работы трубки, исключали из БД с помощью интерфейса, созданного в рамках LIMS.

В настоящее время методика внедрена в практику аналитического центра Красцветмета. Несмотря на реализацию алгоритма проведения анализа, не предусмотренного ПО рентгеновского спектрометра Axios, порядок операций, выполняемых персоналом, остался неизменным. Это обстоятельство указывает на то, что интеграция аналитического прибора в информационную сеть позволяет разработать методики, учитывающие специфику производства, уровень развития цифровых технологий и квалификацию аналитической службы предприятия.

Диапазон определяемых содержаний золота составляет от 56,0 до 63,0 %, ему соответствует более 89,3 % от всего количества поступающих проб. Точность результатов определения золота не хуже 0,13 % абс., время анализа одной пробы составляет 1 ч, что существенно меньше, чем при использовании пробирного метода (8 ч). Производительность методики — 4 – 5 проб в час.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлинский Г. В. Основы физики рентгеновского излучения. — М.: Физматлит, 2007. — 240 с.
2. Смагунова А. Н., Павлинский Г. В. Иркутская школа рентгеноспектрального анализа (РСА) / Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. С. 205 – 210.
3. Царенко В. А., Кононцев С. Г., Хабеев И. А. Измерения массовых долей платины, палладия и серебра в сплавах на основе золота рентгеноспектральным методом / Тезисы докл. XXII Междунар. Чернышев. совещ. по химии, анализу и технологии платин. металлов. — М., 2019. С. 82.
4. Хабеев И. А., Мирошниченко Н. А., Блохина М. А. и др. Химико-рентгенофлуоресцентное определение малых количеств Pt, Pd, Rh, Ir в технологических растворах / Аналитика Сибири и Дальнего Востока: тезисы докл. Т. 2. — Новосибирск, 2004. С. 70.
5. Житенко Л. П., Обрезумов В. П., Бухрякова С. К. и др. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний платиновых металлов в сплавах и изделиях (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 8. С. 4 – 14.
6. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. Множественная регрессия. — М.: Диалектика, 2007. — 912 с.
7. Гантмахер Ф. Р. Теория матриц. — М.: Физматлит, 2010. — 560 с.
8. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. — СПб.: Лань, 2009. — 608 с.
9. Ahmadi M., Rad B. B., Thomas M. O. Tailoring Software Development Methodologies for Reliability / J. Telecommunication, Electronic and Computer Engineering (JTEC). 2018. Vol. 10. N 3. P. 117 – 121.
10. Левкина У. С., Литвинова А. О. Повышение надежности программного обеспечения / Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2017. Т. 2. № 13. С. 107 – 108.
11. Завьялова О. И., Гриценко С. Н., Тынченко С. В., Царев Р. Ю. Модель формирования оптимальной программной системы по схеме блока восстановления с согласованием / Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1-1. <http://science-education.ru/ru/article/view?id=18871> (дата обращения 20.04.2020).
12. Кузнецов А. С., Ченцов С. В., Царев Р. Ю. Многоэтапный анализ архитектурной надежности и синтез отказоустойчивого программного обеспечения сложных систем. — М.: Инфа-М, 2018. — 144 с.
13. Gruzenkin D. V., Grishina G. V., Durmuş M. S., et al. Compensation model of multi-attribute decision making and its application to N-version software choice / Computer Science On-line Conference 2017. P. 148 – 157. DOI: 10.1007/978-3-319-57141-6_16.
14. Котенок А. В. Реализация алгоритмов мультиверсионного голосования / Современные наукоемкие технологии. 2007. № 8. С. 44 – 45.
15. Грузенкин Д. В., Якимов И. А., Кузнецов А. С., Царев Р. Ю. Определение метрики диверсифицированности мультиверсионного программного обеспечения на уровне алгоритмов / Фундаментальные исследования. 2017. № 6. С. 36 – 40.
16. Грузенкин Д. В., Михалев А. С. Определение метрики диверсифицированности мультиверсионного программного обеспечения на уровне языков программирования / Программная инженерия. 2019. Т. 10. № 9 – 10. С. 384 – 390. DOI: 10.17587/prin.10.384-390.
17. Мудров А. Е. Численные методы для ПЭВМ на языках Бейсик, Фортран и Паскаль. — Томск: МП «Раско», 1991. — 272 с.
18. Фаддеев Д. К., Фаддеева В. Н. Вычислительные методы линейной алгебры. Т. 1. — М.: Физматгиз, 1960.

REFERENCES

1. Pavlinsky G. V. Fundamentals of X-Ray Physics. — Cambridge: CISP Ltd., 2008. — 245 p.
2. Smagunova A. N., Pavlinskii G. V. The Irkutsk school of X-ray spectrochemical analysis / J. Anal. Chem. 2005. Vol. 60. N 2. P. 181 – 186. DOI: 10.1007/S10809-005-0058-1.
3. Tsarenko V. A., Konontsev S. G., Khabeev I. A. X-ray spectral measurements of mass fractions of platinum, palladium and silver in gold-based alloys / Proc. of XXII International Chernyshev conference on chemistry, analytics and technology of platinum metals. 2019. P. 82 [in Russian].
4. Khabeev I. A., Miroshnichenko N. A., Blohina M. A., et al. Chemistry-X-ray fluorescence determination of small amounts of Pt, Pd, Rh Ir in technological solutions / Proc. of Analytics of Siberia and the Far East Conference. 2004. P. 70 [in Russian].
5. Zhitenko L. P., Obrezumov V. P., Bukhryakova S. K., et al. Current State and Problems of High Content Determination of Platinum Metals in Alloys and Articles (a review) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 8. P. 4 – 14 [in Russian].
6. Draper N. R., Smith H. Applied regression analysis. 3rd Edition. — New York: John Wiley & Sons, 1998. — 715 p.
7. Gantmacher F. R. The Theory of Matrices. — AMS Chelsea Publishing: Reprinted by American Mathematical Society, 2000. — 660 p.

8. **Bronshtein I. N., Semendyaev K. A.** A handbook of mathematics for engineers and students of technical colleges. — St. Petersburg: Lan', 2009. — 608 p. [in Russian].
9. **Ahmadi M., Rad B. B., Thomas M. O.** Tailoring Software Development Methodologies for Reliability / J. Telecommunication, Electronic and Computer Engineering (JTEC). 2018. Vol. 10. N 3. P. 117 – 121.
10. **Levkina U. S., Litvinova A. O.** Increasing software reliability / Akt. Probl. Aviats. Kosmonavt. 2017. Vol. 2. N 13. P. 107 – 108 [in Russian].
11. **Zavyalova O. I., Gritsenko S. N., Tynchenko S. V., Tsarev R. Yu.** Optimization model for synthesis of a software system based on the consensus recovery block scheme / Sovr. probl. nauki obrazov. 2015. N 1-1. <http://science-education.ru/ru/article/view?id=18871> [in Russian].
12. **Kuznetsov A. S., Chentsov S. V., Tsarev R. Yu.** Multistage analysis of architectural reliability and synthesis of fault-tolerant software of complex systems. — Moscow: Infra-M, 2013. — 142 p. [in Russian].
13. **Gruzenkin D. V., Grishina G. V., Durmuş M. S., et al.** Compensation model of multi-attribute decision making and its application to N-version software choice / Computer Science On-line Conference 2017. P. 148 – 157. DOI: 10.1007/978-3-319-57141-6_16.
14. **Kotenok A. V.** Implementation of multi-version voting algorithms / Sovr. Nauk. Tekhnol. 2007. N 8. P. 44 – 45 [in Russian].
15. **Gruzenkin D. V., Yakimov I. A., Kuznetsov A. S., Tsarev R. Yu.** N-version software diversity metric definition on the algorithm level / Fundam. Issl. 2017. N 6. P. 36 – 40 [in Russian].
16. **Gruzenkin D. V., Mikhalev A. S.** N-Version Software Diversity Metric Definition at the Programming Languages Level / Program. Inzh. 2019. Vol. 10. N 9 – 10. P. 384 – 390 [in Russian]. DOI: 10.17587/prin.10.384-390.
17. **Mudrov A. E.** Numerical methods for PCs in BASIC, Fortran, and Pascal. — Tomsk: MP "Rasko", 1991. — 270 p. [in Russian].
18. **Faddeev D. K., Faddeeva V. N.** Numerical methods of linear algebra. — Moscow: GIFML, 1960. — 656 p. [in Russian].