

УДК 543.423:543.08

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА. ПРОГРАММА «АТОМ»

© В. Г. Гаранин¹, О. А. Неклюдов¹, Д. В. Петроченко¹,
З. В. Семёнов^{1,2}, С. В. Панкратов^{1,2}, П. В. Ващенко^{1,2}

Статья поступила 7 октября 2014 г.

Показаны основные возможности программного обеспечения «Атом» — важного инструмента для автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа в лабораториях, использующих спектроаналитические приборы производства компании «ВМК-Оптоэлектроника».

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; программное обеспечение; многоканальные спектрометры; анализатор МАЭС; автоматизация.

Трудно себе представить современный атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС) без вычислительной техники. Основные этапы анализа включают идентификацию и измерение интенсивностей большого количества спектральных линий, построение и коррекцию градуировочных зависимостей, вычисление

результатов и выдачу отчета, соответствующего современным нормативным и метрологическим стандартам. Для проведения анализа необходим большой объем таблично заданных данных: аналитические линии и линии внутреннего стандарта химических элементов; содержания в комплектах стандартных образцов; допуски на содержание (марочники); нормативные документы на аналитические характеристики методики измерения и пр. Применение информационных технологий радикально снижает количество ру-

¹ ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия;
e-mail: vs@vmk.ru

² Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

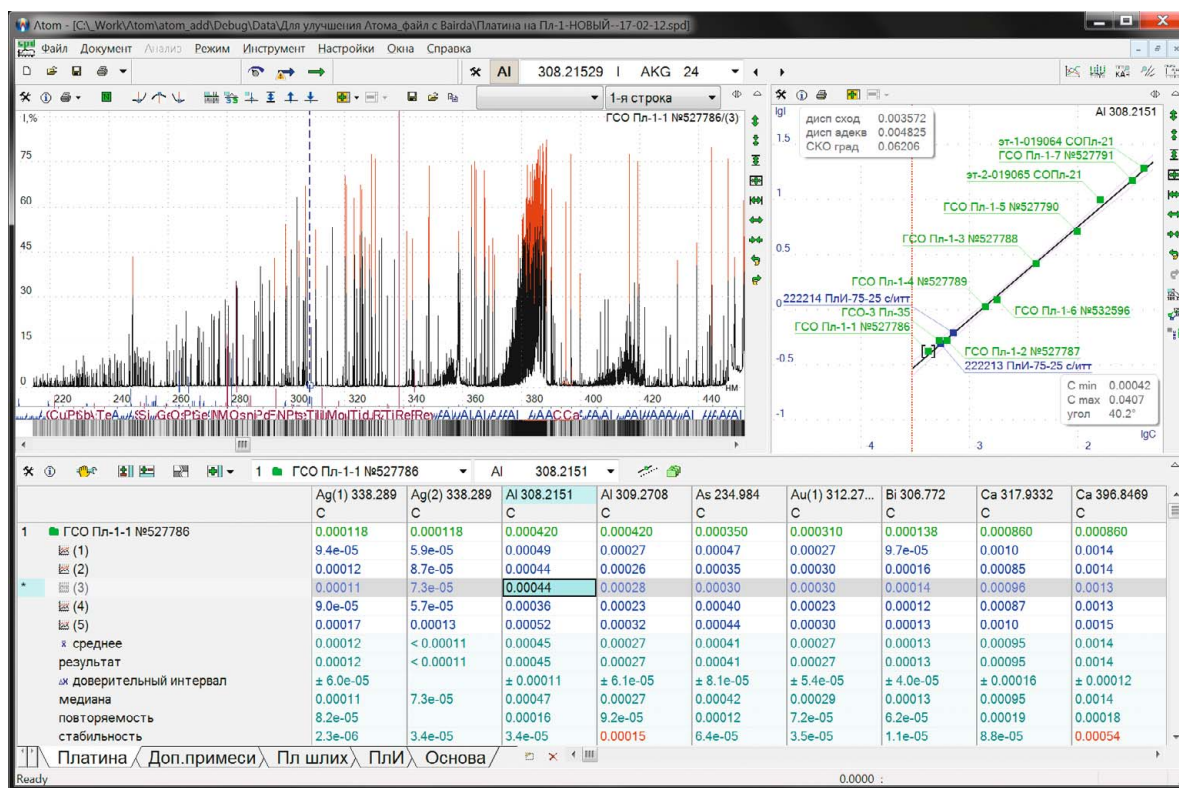


Рис. 1. Программа «Атом»

тинных операций, а значит, значительно уменьшает риск совершения ошибок аналитиком.

Программный пакет «Атом» [1 – 3] (рис. 1), работающий в операционной системе Microsoft Windows-XP/Vista/7/8, — основной инструмент в лабораториях, использующих спектроаналитические приборы производства компании «ВМК-Оптоэлектроника» [4, 5]. Отличительными особенностями программы являются продуманный графический интерфейс пользователя и гибкий инструментарий, позволяющий с высокой эффективностью проводить как рутинный, так и нестандартный анализ.

Программа предоставляет аналитику обширный набор универсальных и специализированных функций, сгруппированных по нескольким категориям. Базовые функции реализованы непосредственно в главном окне программы в окнах спектра, градуировочного графика и в таблице результатов анализа. Функции, которые могут быть использованы во время проведения анализа, реализованы в виде «инструментов» — небольших окон, «всплывающих» по команде пользователя поверх главного окна, например, инструменты «Качественный анализ» и «Мешающие линии», предназначенные для проведения качественного анализа. Вспомогательные функции, не использующиеся для выполнения анализа напрямую, сосредоточены в отдельных «режимах» — больших окнах, полностью перекрывающих главное окно, например, режимы «Тест МАЭС» и «Профилирование», предназначенные для первичной настройки комплекса, режим «Марочник» (рис. 2) с базой данных допусков на содержания в

сплавах различных марок или режим «Нормативы» (рис. 3), содержащий нормативные метрологические характеристики программ анализа. Все окончательные и промежуточные результаты анализа по выбранным аналитическим линиям — все проанализированные стандартные образцы и рабочие пробы, параллельные определения и показатели заданных статистик — выводятся в таблице результатов анализа в главном окне программы.

Применение современных информационных технологий в практике АЭС позволило:

автоматизировать трудоемкие для ручных расчетов процедуры;

предложить разные варианты статистической обработки и контроля результатов в соответствии с алгоритмами методики анализа и требованиями ГОСТ;

обеспечить независимость разных этапов обработки данных, позволяющую после регистрации спектров многократно повторять расчеты, изменяя отдельные параметры для достижения наилучших метрологических показателей;

выполнить коррекцию спектральных наложений и неспектральных межэлементных влияний;

учесть явление фракционного поступления элементов в плазму дуги;

предложить гибкие варианты компактного и расширенного представления результатов на экране и при выводе на печать;

экспортировать результаты в другие программы, передавать в базы данных предприятий;

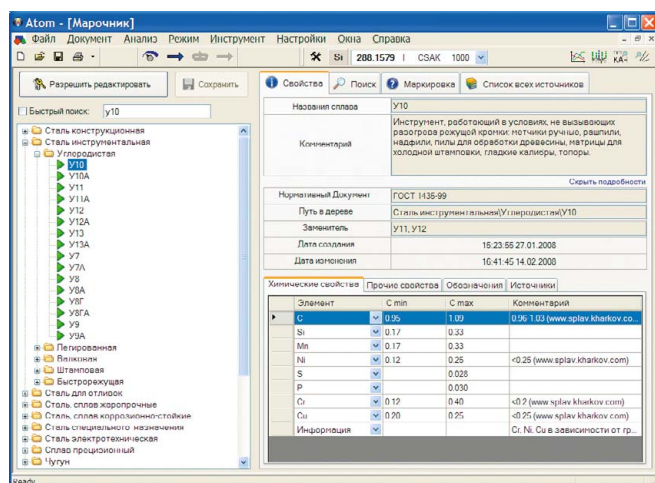


Рис. 2. Режим «Марочник»

реализовать вычислительно емкие алгоритмы обработки спектральной информации, возможные только с использованием вычислительной техники.

В основе количественного спектрального анализа лежит зависимость между аналитическим сигналом (абсолютной I_L или относительной I_L/I_{cp} интенсивностью аналитической спектральной линии) и концентрацией определяемого элемента в пробах. При измерении аналитического сигнала одним из основных преимуществ анализатора МАЭС по сравнению с ФЭУ является возможность оценить спектральный фон под линией [6], а по сравнению с ручной обработкой спектра на фотопластинке — автоматизация измерительных процедур.

Основная формула для расчета интегральных интенсивностей линий с учетом фона имеет вид

$$I_L = \sum_1^l i_{л+ф} - \frac{l}{m} \sum_1^m i_{ф}, \quad (1)$$

где l — число фотоячеек, вовлеченных в расчет интенсивности ($i_{л+ф}$ — сигнал одной фотоячейки); m — число фотоячеек, по которым ведется расчет фона ($i_{ф}$ — сигнал одной фотоячейки). Такая методика расчета значения I_L позволяет устранить источники погрешности, связанные с вариацией непрерывного спектрального фона и темнового сигнала фотоячеек анализатора МАЭС.

Вычисленные интенсивности аналитических линий затем используют для расчета параметров градуировочных зависимостей и вычисления концентраций определяемых элементов. Для построения градуировочных графиков (обычно в координатах $\lg I_L - \lg C$ или $\lg I_L/I_{cp} - \lg C$) применен метод наименьших квадратов с аппроксимацией полиномами первой или второй степени.

Анализатор МАЭС регистрирует большой участок спектра целиком, и основными информационными элементами для программы являются зарегистри-

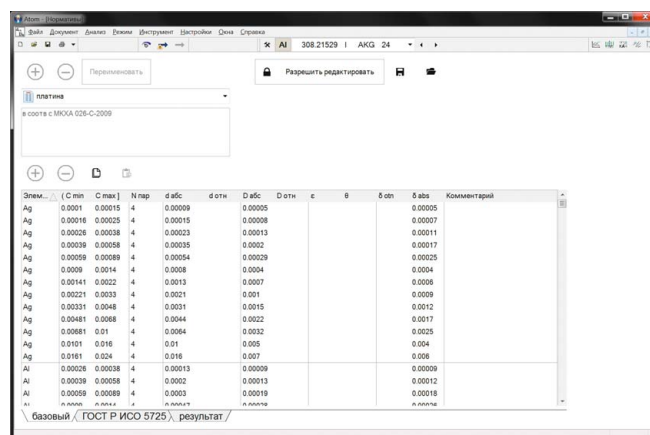


Рис. 3. Режим «Нормативы»

рованные спектры и заданные для расчетов спектральные линии. Множество сгруппированных по пробам/образцам спектров составляет один анализ, а множество линий позволяет получить информацию по нескольким элементам для каждого спектра.

Применительно к количественному анализу спектральные линии подразделяются на:

аналитические — для вычисления концентраций определяемых элементов;

линии сравнения — для учета возможных изменений при возбуждении и регистрации спектров;

«реперные» — для контроля и коррекции возможных смещений спектра относительно детектора;

контрольные — для учета межэлементного влияния и подтверждения достоверности результатов анализа.

Пробы, в свою очередь, подразделяются на:

стандартные образцы, по которым строят градуировочные графики;

рабочие пробы, для которых вычисляют концентрацию;

контрольные образцы, предназначенные для контроля стабильности градуировочного графика и (при необходимости) изменения его параметров;

контрольные пробы, применяемые для учета холостого опыта.

Сохраненные результаты анализа могут быть в любой момент загружены и обработаны вновь. Можно оперативно изменить назначение спектра или спектральной линии и без повторной регистрации спектров выполнить новые расчеты, сравнить разные серии градуировочных образцов, выбрать оптимальные аналитические линии, подобрать линии сравнения и т.д. Возможно открыть несколько файлов данных одновременно и, оперативно переключаясь между ними, проводить сравнение результатов, переносить и копировать спектры, а также многое другое.

Общие задачи с получением результатов анализа:

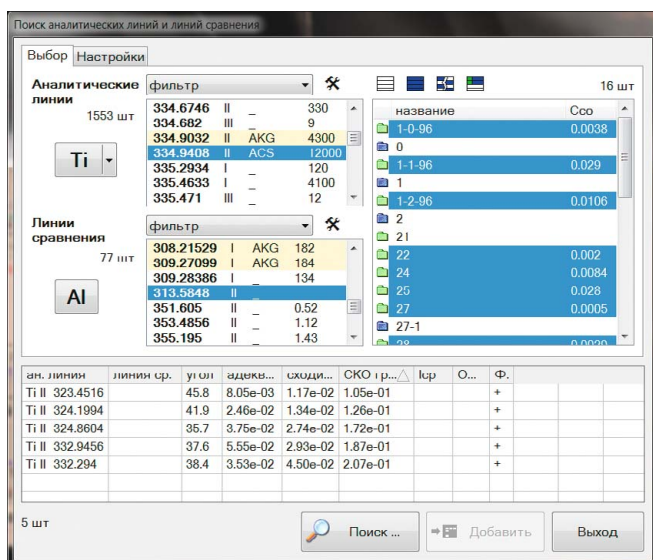


Рис. 4. Инструмент «Поиск аналитических линий и линий сравнения»

количественный анализ на основе градуировочных графиков, построенных по стандартным образцам;

количественный анализ на основе ранее полученных градуировочных графиков с контролем и коррекцией градуировочных зависимостей;

полуколичественный анализ методами «появления линий» или «трех линий»;

качественный анализ.

Расчетные задачи:

коррекция спектральных наложений;

коррекция межэлементного влияния;

суммирование концентраций по группе элементов;

объединение результатов по нескольким аналитическим линиям одного элемента для расширения рабочего диапазона концентраций;

использование статистического веса образцов сравнения при расчете параметров градуировочной зависимости (взвешенная регрессия);

применение коэффициентов концентрирования/разбавления при расчете содержания элементов;

учет холостого опыта отдельно для рабочих проб и образцов сравнения;

регистрация спектра с разрешением по времени и учет фракционного поступления элементов в плазму, в том числе сцинтилляционный метод;

контроль корректности полученных результатов с учетом интенсивностей аналитических линий или содержаний других элементов;

использование нормативов внутреннего контроля качества результатов для соблюдения приписанной точности анализа, в том числе в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725.

Вспомогательные задачи:

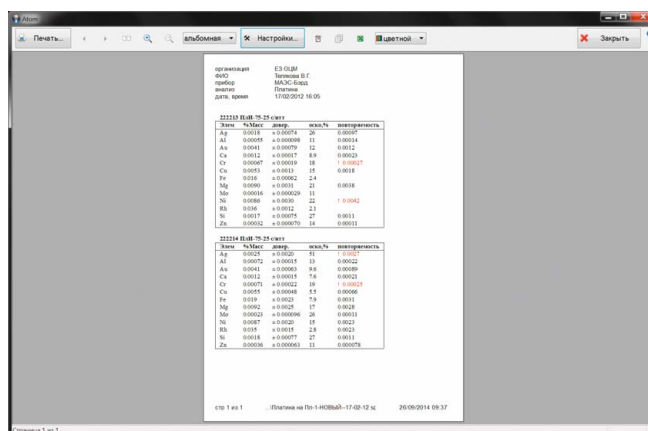


Рис. 5. Режим «Отчет»

сравнение содержаний элементов с базой данных марок сплавов (см. рис. 2) и вывод найденных совпадений;

ведение базы данных образцов сравнения;

автоматизированный подбор пары «аналитическая линия – линия сравнения» (рис. 4);

поиск спектральных линий, потенциально попадающих в заданный участок спектра, — возможные наложения мешающих линий;

сравнительное исследование — сопоставление проб по тесту Стьюдента для выявления статистически значимых отличий;

автоматизация рутинных процедур анализа: режим с упрощенным интерфейсом «Лаборант», импорт списков проб, последовательное автоматическое именование рабочих проб по заданному шаблону и др;

оперативный контроль погрешности с возможностью вывода расширенного отчета на печать;

возможность наблюдения за спектром и интенсивностями заданных аналитических линий непосредственно во время экспозиции.

Представление данных и результатов:

визуализация спектров в любом масштабе в виде графика зависимости интенсивности от длины волны; сопоставление нескольких спектров в одном окне; дополнительное представление спектра в виде «фотопленки»;

возможность «подписать» любую спектральную линию или участок спектра;

просмотр динамики поступления элементов в плазму в виде диаграмм;

вывод на печать результатов измерений, таблицы анализа, спектров, градуировочных графиков; полнофункциональный предварительный просмотр данных перед печатью (рис. 5); различные варианты представления, в том числе с использованием шаблонов предприятия; печать нескольких участков спектра на одной странице;

вывод текущих результатов рутинного анализа на матричный принтер в экспрессном режиме;

сохранение и передача результатов во внутреннюю и внешнюю базы данных;

поддержка расширенной идентификации проб — имена, состоящие из нескольких полей;

работа с сохраненными во внутренней базе данных результатами: сортировка, поиск, фильтрация, контроль стабильности измерений, построение и анализ карт Шухарта.

Широкое применение анализаторов МАЭС в спектрометрах разных типов потребовало адаптации программы для использования различных способов возбуждения спектров:

распространенные генераторы дуги/искры, работающие по простой схеме единичного включения на все время экспозиции (например, «УГ-4»);

генераторы «Везувий» и «Шаровая молния» («ВМК-Оптоэлектроника») — управление включением, настройкой и синхронизацией режимов работы;

искровые штативы с продувкой аргоном (например, ДФС-51, Polyvac, Atomcomp и т.п.) с отдельным управлением клапаном подачи аргона и временами обжига и экспозиции;

источники с непрерывной подачей пробы (например, ИСП или горелка ААС) с автоматическим набором нескольких параллельных измерений при анализе одной пробы;

импульсные источники спектра (единичный искровой разряд или лазер) с возможностью накопления спектров от нескольких импульсов;

современные источники возбуждения, оборудованные видеокамерами для управления и контроля над процессом, например, спектроаналитический штатив «Глобула», двухимпульсный лазерный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров («ВМК-Оптоэлектроника») [7].

Применение современных средств электроники и информационных технологий в практике АЭС не только обеспечивает повышение скорости и надежности процесса анализа, но и приводит к появлению новых методов и алгоритмов.

Одним из таких алгоритмов является процедура взаимной корреляции спектральных линий и положений пиков в спектре с оценкой значимости корреляционного отклика. На основе этой процедуры разработано несколько инструментов программы «Атом», важнейшие из которых предназначены для калибровки (градуировки) спектрометра по длинам волн.

Регистрирующая часть спектрометра с МАЭС состоит из нескольких линейных детекторов излучения. Каждый детектор («кристалл») представляет собой одномерный массив, состоящий из нескольких тысяч фотоячеек. В процессе калибровки спектрометра по

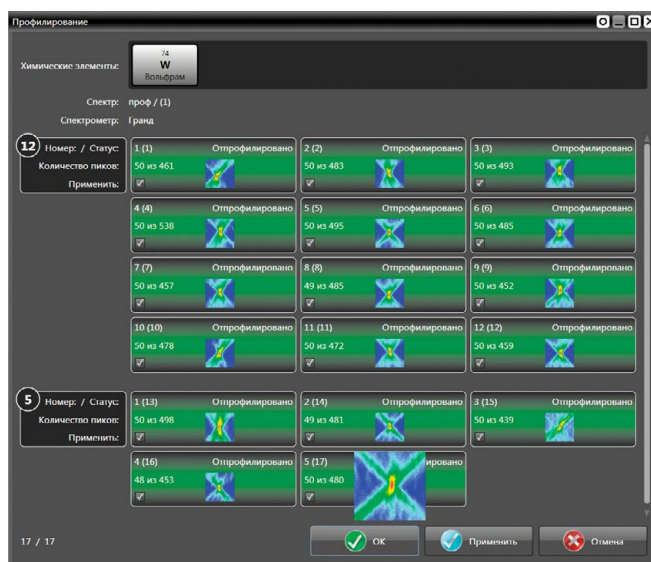


Рис. 6. Режим «Автоматическое профилирование»

длинам волн строят собственную градуировочную функцию для каждого кристалла:

$$\lambda = f_j(x) = \sum_{i=0}^p c_{i,j} x^i, \quad (2)$$

где λ — длина волны в нм; j — номер кристалла; p — степень полинома от 2 до 5. Для надежного определения коэффициентов $c_{i,j}$ необходимо для каждого кристалла ввести как минимум 8–10 опорных калибровочных точек, каждая из которых задается длиной волны спектральной линии и положением соответствующего ей пика в спектре. Набор таких точек должен удовлетворять нескольким условиям: пики в спектре не должны иметь слишком низкую или слишком высокую интенсивность; линии должны быть по возможности свободными от спектральных наложений. Кроме того, точки должны быть расположены равномерно по кристаллу, а крайние точки желательно располагать как можно ближе к его краям.

Выполнение операции калибровки по длинам волн вручную требует от специалиста высокой квалификации и опыта. Сам процесс напоминает построение профиля, поэтому эта операция в программе называется «профилерование».

Инструмент «Автоматическое профилирование» [8] (рис. 6) эффективно решает задачу калибровки по длинам волн в автоматическом режиме. Программа на основе указанных оператором типа спектрометра, конфигурации МАЭС, зарегистрированного спектра и набора химических элементов выполняет перебор пространства возможных решений и ищет наилучший отклик взаимной корреляции спектральных линий и пиков в спектре. Операция применяется к каждому кристаллу прибора по отдельности. На следующем этапе происходят уточнение полученного решения пу-

Кросс-корреляционный кач. анализ

Название элемента	Концентрация
Железо (Fe)	**
Кремний (Si)	**
Молибден (Mo)	**
Титан (Ti)	*
Хром (Cr)	*
Олово (Sn)	*
Никель (Ni)	*
Вольфрам (W)	*
Алюминий (Al)	*
Цинк (Zn)	*
Марганец (Mn)	*
Мышьяк (As)	*
Медь (Cu)	*
Натрий (Na)	*
Магний (Mg)	*
Висмут (Bi)	*

Рис. 7. Инструмент «Качественный анализ методом кросс-корреляции»

тем выбора наилучших калибровочных точек из всего массива доступных в спектре и вычисление нового решения методом МНК. «Качество» калибровочной точки определяет комплексная числовая характеристика, учитывающая отклонение формы пика от аппаратной функции спектрометра и возможные спектральные наложения [9].

Для аппроксимации аппаратной функции спектрометра используют выражения:

$$G(x) = \frac{A}{w(x)} \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{x - x_0}{w(x)} \right)^2 \right], \quad (3)$$

$$L(x) = \frac{2A/\pi w(x)}{1 + 4[(x - x_0)/w(x)]^2}, \quad (4)$$

$$w(x) = \frac{2w_0}{1 + \exp[a(x - x_0)]}, \quad (5)$$

$$y(x) = kL(x) + (1 - k)G(x), \quad (6)$$

где x_0 — положение центра; A — площадь под пиком; w_0 — ширина на полувысоте; a — показатель асим-

метрии; k — соотношение $L(x)$ — контура Лоренца и $G(x)$ — контура Гаусса; $w(x)$ — функция ширины контура, описывающая асимметрию; $y(x)$ — итоговый контур аппаратной функции.

Характерная погрешность результата автоматической калибровки (градуировки) по длинам волн составляет около 0,1 размера фотоячейки (менее 0,0005 нм для спектрометра «Гранд»). Минимальное значение ошибки ограничивается точностью определения положения центра пика при данном уровне геометрического разрешения (3–5 пикселей на пик).

Важным приложением алгоритма взаимной корреляции стало решение задачи компенсации температурного дрейфа спектра. Результат работы алгоритма, выраженный в виде коэффициентов a и b , используется для коррекции исходных градуировочных функций:

$$f_j^{corr}(x) = f_j(ax + b) = \sum_{i=0}^p c_{i,j} (ax + b)^i = \sum_{i=0}^p x_i \sum_{k=i}^p \binom{i}{k} c_{k,j} a^i b^k, \quad (7)$$

где $f_j(x)$ — исходная градуировочная функция (2); $f_j^{corr}(x)$ — скорректированная градуировочная функция; j — номер кристалла; b — коэффициент, описывающий сдвиг спектра; a — коэффициент растяжения спектра.

Использование алгоритмом взаимной корреляции всего объема доступных линий и пиков в спектре позволило разработать инструмент «Качественный анализ методом кросс-корреляции» [10] (рис. 7), отличающийся низким процентом ложных определений по сравнению с классическим качественным анализом, который проводится по ограниченному набору аналитических линий, обеспечивающих наибольшую чувствительность определения элементов.

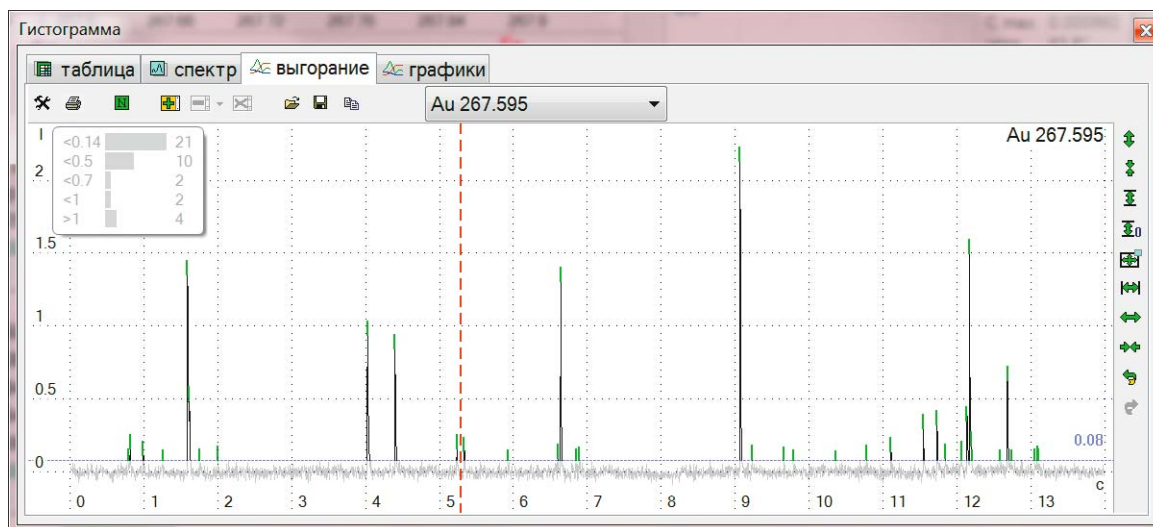


Рис. 8. График выгорания по типу сцинтилляции

Имеющиеся средства программы «Атом» позволяют задействовать методы спектроскопии с разрешением по времени. Учет информации о выгорании элемента снижает пределы обнаружения и уменьшает погрешности измерений существующих методик [11].

Флуктуации фона в спектре с временным разрешением устраняют с помощью оригинального алгоритма, разработанного и реализованного в рамках программы «Атом» [12, 13], основная идея которого состоит в аппроксимации фона в виде матричного произведения двух векторов:

$$\mathbf{B} = \alpha \mathbf{V}_\lambda \times \mathbf{V}_t, \quad (8)$$

где $\mathbf{V}_\lambda$ — вектор, аппроксимирующий фон вдоль длин волн в окрестности аналитической линии; $\mathbf{V}_t$ — вектор, описывающий колебания участка фона во времени; α — масштабирующий коэффициент.

Возможность выявления и измерения параметров фракционности поступающего в плазму разряда вещества позволила реализовать сцинтилляционный анализ [14] (рис. 8) и анализ неметаллических включений в металлических сплавах [15].

Программа непрерывно совершенствуется: внедряются пожелания инженеров и аналитиков, расширяется и модернизируется приборный парк, развиваются информационные технологии. Разработку ведут высококвалифицированные специалисты с применением передовых технологий. Современная модульная архитектура программы позволяет эффективно управлять сложностью всего проекта, а также вести независимую разработку отдельных компонент. Программа «Атом» является важной частью спектроаналитического прибора, и ее совершенствование приводит к расширению аналитических возможностей комплекса в целом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В., Смирнов А. В. «Атом» — программное обеспечение анализатора МАЭС / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 116 – 124.
2. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. Программное обеспечение для автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа — пакет «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 18 – 25.
3. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 69 – 74.
4. Лабусов В. А. Приборы и комплексы для атомно-эмиссионного спектрального анализа компании «ВМК-Оптоэлектроника». Современное состояние / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 12 – 21.
5. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Жур. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
6. Шелпакова И. Р., Гаранин В. Г., Чанышева Т. А. Аналитические возможности многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) в спектральном анализе / Аналитика и контроль. 1998. № 1(3). С. 33 – 40.
7. Семенов З. В., Неклюдов О. А., Строков И. И., Гаранин В. Г. Автоматизация атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием видеоконтроля / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 78 – 81.
8. Шаталов И. Г., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Панкратов С. В. Автоматическое профилирование многоканальных спектрометров с анализаторами МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 74 – 77.
9. Панкратов С. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Ващенко П. В. Автоматическое профилирование спектрометров с анализаторами МАЭС с использованием формы спектральных линий / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 128 – 134.
10. Панкратов С. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А. Качественный элементный анализ вещества с использованием функции кросс-корреляции / Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 1. С. 33 – 40.
11. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А. Новые возможности определения примесного состава металлов и порошковых проб с учетом фракционного поступления элементов в дуговой разряд / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 55 – 61.
12. Шаталов И. Г., Косых В. П., Лабусов В. А., Неклюдов О. А. Алгоритм обработки последовательности атомно-эмиссионных спектров во времени для снижения пределов обнаружения элементов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 7. С. 38 – 43.
13. Семенов З. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Ващенко П. В. Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 135 – 142.
14. Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Кунаев А. Б. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 201 – 213.
15. Бокк Д. Н., Лабусов В. А., Зарубин И. А. Определение неметаллических включений в металлических сплавах способом атомно-эмиссионного спектрального анализа с искровым возбуждением / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 92 – 97.