

УДК 543.423

АВТОМАТИЧЕСКАЯ ГРАДУИРОВКА СПЕКТРОМЕТРОВ С АНАЛИЗАТОРАМИ МАЭС ПО ДЛИНАМ ВОЛН (ПРОФИЛИРОВАНИЕ)

© С. В. Панкратов^{1,2}, В. А. Лабусов^{1,2,3}, О. А. Неклюдов², П. В. Ващенко^{1,2}*Статья поступила 7 октября 2014 г.*

Описана разработанная программа автоматического профилирования (градуировки по длине волны) спектрометров с анализаторами МАЭС, в которой реализована фильтрация экспериментальных значений по параметру качества. Для оценки этого параметра применена аналитическая функция, описывающая форму спектральных линий, учтены влияние слившихся спектральных линий и другие критерии. Интегральная оценка качества градуировочных точек позволяет в автоматическом режиме существенно снизить погрешность получаемого профилирования. Метод реализован в программе «Атом».

Ключевые слова: функция кросс-корреляции; градуировка по длине волны; многоканальные спектрометры; атомно-эмиссионные спектры; анализаторы спектров; многоэлементные твердотельные детекторы; линейки фотодиодов.

В настоящее время в области атомно-эмиссионного анализа широко используют спектрометры, оснащенные многоканальными анализаторами эмиссионных спектров (МАЭС), созданными на основе многокристальных сборок линеек фотодиодов [1, 2]. Изображение спектра в таких приборах формируется на фоточувствительной поверхности линеек, фотодиоды которых осуществляют фотоэлектрическое преобразование оптического излучения в выходной электрический сигнал. Этот сигнал оцифровывается с помощью аналого-цифрового преобразователя, передается в компьютер и предстает в программном обеспечении «Атом» [3] в виде зависимости интенсивности излучения от номера фотодиода $I(n)$. Однако с целью анализа спектра необходимо представить его в виде зависимости интенсивности от длины волны $I(\lambda)$. Для этого необходимо знать функцию $\lambda(n)$, которую называют функцией профилирования, а процесс ее получения — операцией профилирования или просто профилированием. Здесь и далее для совместимости с терминологией, используемой в программе «Атом», применяется термин «профилирование», означающий градуировку спектрального прибора по длине волны. В настоящее время технология изготовления оптических систем спектральных приборов и многокристальных сборок не обеспечивает требуемой идентичности многоканальных спектрометров, что приводит к необходимости получения индивидуальной функции профилирования для каждого из них.

В программе «Атом» реализован режим «Профилирование» для выполнения профилирования «вруч-

ную». Для этого необходимо зарегистрировать один или несколько атомно-эмиссионных спектров веществ, содержащих известный элемент, и визуально установить соответствие пиков интенсивности в полученных спектрах (далее в тексте — пиков) линиям этого элемента из базы данных (БД) линий элементов Периодической таблицы программы «Атом». Таким образом, получают калибровочные точки (пары «пик-линия»), являющиеся экспериментальными значениями функции профилирования. В качестве такой функции в программе «Атом» используют степенной полином, которым аппроксимируют полученные значения,

$$\lambda(n) = c_0 = c_1 n + \dots + c_N n^N, \quad (1)$$

где N — степень полинома, n — номер фотодиода. Функция профилирования должна быть непрерывной, в связи с чем здесь и далее n — вещественное число. Для каждой линейки фотодиодов (далее — линейки) методом наименьших квадратов (МНК) находят коэффициенты полинома. Степень полинома задает пользователь путем выбора значения «степень профилирования». Для большинства типов спектральных приборов уже при второй степени полинома погрешность профилирования составляет доли шага фотодиодов линейки (типичные значения — $\pm 0,3$ шага, что соответствует ± 4 мкм). Исключение составляют призменные спектрографы, имеющие значительную нелинейность дисперсии, например ИСП-30. Для их профилирования необходимо использовать пятую степень полинома. Недостатками «ручной» операции профилирования являются требование наличия у пользователя специальных навыков по визуальной идентификации спектральных линий и достаточно большие временные затраты (от одного часа и более).

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

³ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

С целью сокращения времени и упрощения операции профилирования в программе «Атом» был реализован способ автоматического профилирования спектрометров [4], в основу которого положено вычисление функции кросс-корреляции

$$K_{12}(\lambda') = \int_{-\infty}^{\infty} I_1(\lambda) I_2(\lambda - \lambda') d\lambda, \quad (2)$$

где $I_1(\lambda)$ — функция, содержащая набор пиков интенсивности, полученных из зарегистрированного атомно-эмиссионного спектра вещества, содержащего известный элемент, с учетом функции (1); $I_2(\lambda)$ — функция с линиями этого элемента из БД. В результате для каждой линейки определяют значения коэффициентов полинома (1) $c_0, c_1, \dots, c_N$, при которых достигается максимум функции (2) в пространстве этих коэффициентов. Полученный полином представляет собой первое приближение функции профилирования. Его точность ниже, чем у полученного «вручную» с помощью МНК, но ее достаточно для того, чтобы автоматически установить соответствие пар «пик-линия», получив тем самым калибровочные точки, и с помощью МНК автоматически вычислить коэффициенты полинома профилирования (1). Оперативность (меньше минуты) и простота проведения автоматического профилирования привели к его широкому использованию. Однако погрешность такого профилирования была выше «ручного», поэтому чаще всего его можно было улучшить «вручную» с помощью визуального анализа и исключения (фильтрации) некачественных калибровочных точек (пар «пик-линия»), для которых, например, с большой погрешностью определено положение пика в зарегистрированном спектре из-за слившихся спектральных линий или таких, для которых наблюдается самопоглощение.

Известно, что при использовании многих источников возбуждения спектров форма линий эмиссии определяется аппаратной функцией спектрального прибора, в частности, с дугowymi источниками [5]. Используя этот факт, в работе [6] определили форму зарегистрированных спектральных линий. Если знать форму спектральных линий, то можно автоматизировать процесс фильтрации калибровочных точек по отклонению от нее формы пиков, которые сформированы слившимися спектральными линиями или такими, для которых наблюдается самопоглощение. Можно также осуществлять автоматическую фильтрацию и по другим критериям качества, реализовав их определение согласно требованиям, применяемым при визуальном анализе.

Цель настоящей работы — ознакомить специалистов с усовершенствованным алгоритмом автоматического профилирования (градуировки по длине волны) многоканальных спектрометров, в котором дополнительно реализована фильтрация калибровочных точек по параметру качества, а также с возможностью

ми реализующего этот алгоритм программного модуля в составе программы «Атом».

Требования к калибровочным точкам

Помимо установления соответствия «пик-линия», при проведении «ручного» профилирования специалист занимается фильтрацией калибровочных точек. Существуют различные причины, по которым использование конкретной калибровочной точки может ухудшить или улучшить профилирование. Количество калибровочных точек обычно существенно больше, чем нужно для построения профилирования, поэтому из них необходимо выбрать удовлетворяющие определенным требованиям, перечисленным далее.

Оптимальная интенсивность пиков. Применимость конкретной калибровочной точки существенно зависит от интенсивности пиков. Пики с низкой интенсивностью сильнее всего зашумлены, что увеличивает погрешность определения их положения на линейке фотодиодов. Большие затруднения возникают также в вычислении положения «зашкаленных» пиков. Кроме того, при выполнении профилирования с переиспользованием калибровочных точек наименее и наиболее интенсивные пики с большой вероятностью исчезнут или будут «зашкаленными» в заново зарегистрированном спектре. Под переиспользованием здесь понимается построение нового профилирования с помощью нового спектра, но с применением ранее полученных калибровочных точек.

«Правильная» форма пиков. Большинство пиков, принадлежащих одному элементу, обладает воспроизводящейся, подобной друг другу формой. Форма пиков может быть искажена по различным причинам, таким как недостаточное разрешение спектрометра для разделения двух различных пиков, эффекты самопоглощения, «зашкал» фотодиода. Во многих случаях форма пиков, принадлежащих различным элементам и молекулам, имеет существенные различия. Испорченная форма снижает точность вычисления положения пиков (рис. 1), причем эта точность может сильно меняться при различных условиях регистрации спектра. При «ручном» профилировании специалист не использует пики с существенно искаженной формой, тем самым улучшая его качество.

Минимум «мешающих» линий. Помимо идентификации пиков с искаженной формой, другим способом обнаружения потенциально «ненадежных» пиков является анализ линий из БД. В случае, когда вблизи центра пика в БД имеется несколько линий элемента, как показано на рис. 2, можно предположить, что эти линии не разрешаются прибором и «сливаются» в один пик. Положение такого пика будет вычислено с большой погрешностью, а при сопоставлении пика и линии последняя может быть выбрана неверно. Опытные специалисты не используют пики с наибольшим количеством налагающихся линий, что позволяет улучшить качество профилирования.

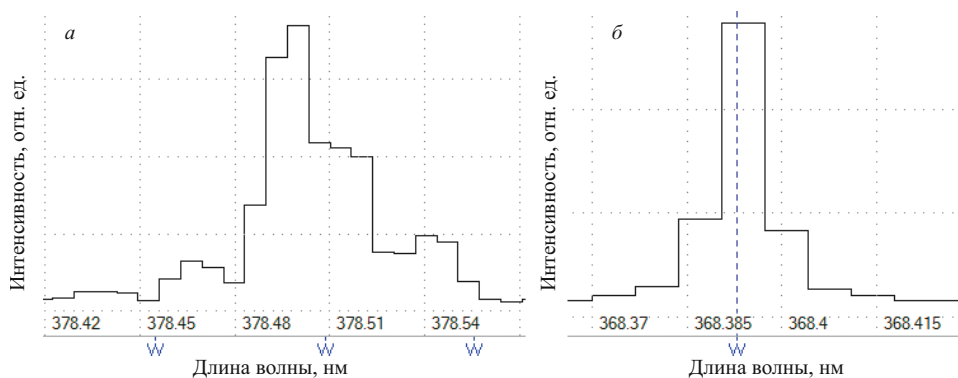


Рис. 1. Пики интенсивности в зарегистрированном спектре с испорченной (а) и хорошей формой (б)

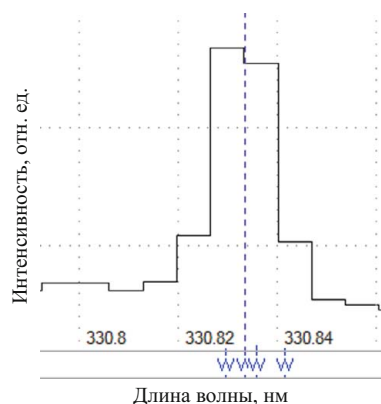


Рис. 2. Пик интенсивности в зарегистрированном спектре с правильной формой, но большим количеством близлежащих линий из БД

Исходя из приведенных требований, очевидно, что задача поиска оптимального набора калибровочных точек не имеет точного решения и необходимо искать компромисс между взаимоисключающими требованиями. В текущей версии модуля автоматического профилирования требования к форме пиков и количеству мешающих линий не учитываются, из-за чего результат его работы хуже, чем результат работы опытного специалиста. Кроме того, количество калибровочных точек жестко зафиксировано, что не всегда позволяет получить оптимальный результат.

Достаточное количество калибровочных точек. Для построения полинома степени N необходимо как минимум $N + 1$ калибровочных точек. В программе «Атом» применяются степенные полиномы второй – пятой степени, что обуславливает минимум в 3 – 6 калибровочных точек на каждую линейку фотодиодов. Так как каждая калибровочная точка обладает некоторой погрешностью, превышение этого количества в несколько раз позволяет улучшить точность получаемого профилирования.

Равномерность расположения калибровочных точек. Полученный с помощью аппроксимации полином обладает достаточно малой предсказательной силой за пределами диапазона, для которого он построен. Наиболее сильно это свойство проявляется на краях линейки при высокой степени полинома. По мере уве-

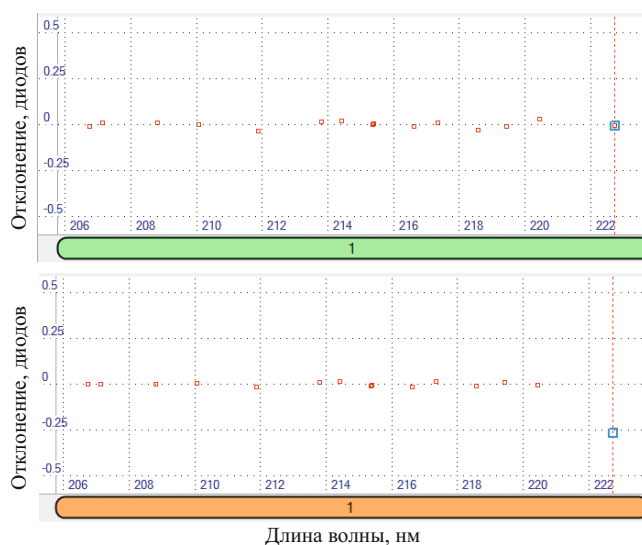


Рис. 3. Зависимость разницы длин волн пика интенсивности и соответствующей линии из БД от длины волны (в шагах структуры фотодиодов) с использованием при профилировании калибровочной точки справа (а) и без ее использования (б)

личения расстояния от края линейки до ближайшей калибровочной точки погрешность профилирования на этом краю существенно возрастает. На рис. 3 показана зависимость разницы длин волн пика (при расчете по полиному профилирования пятой степени) и соответствующей линии из БД от длины волны в шагах структуры фотодиодов (1 шаг — 12,5 мкм). Видно, что при отсутствии калибровочных точек на краю линейки погрешность профилирования сильно возрастает (см. рис. 3, б). Разница длин волн точки справа (выделена синим) приблизительно равна погрешности полинома профилирования в этой точке и в несколько раз больше разницы длин волн у задействованных калибровочных точек. Таким образом, для построения полинома желательно использовать равномерно расположенные калибровочные точки от левого до правого края линейки фотодиодов.

«Грубый промах» калибровочных точек. Каждая калибровочная точка имеет некоторое отклонение от полученного полинома, которое хорошо видно на графике зависимости разницы длин волн пика и соответствующей линии от длины волны (рис. 4). Большинст-



Рис. 4. Зависимость разницы длин волн пика и соответствующей линии из БД от длины волны (присутствует «грубый промах»)

во из них находится в некоторой окрестности нуля, а отклонение характеризует погрешность профилирования. Некоторые калибровочные точки находятся на графике существенно дальше остальных, что может говорить о неверной идентификации или плохом качестве пиков — «грубый промах». Особенностью МНК является то, что вычисляемый полином существенно зависит от таких «грубых промахов» точек, поэтому опытные специалисты повышают качество профилирования, избегая выпадающих калибровочных точек. На рис. 4 видно, что «грубый промах» искажает полином профилирования так, что соседние точки начинают отклоняться в другую сторону.

Определение качества калибровочных точек

Для оценки качества калибровочных точек необходимо численно оценить их соответствие ранее рассмотренным требованиям. Соответствие каждому требованию должно определяться числом (выбран диапазон от 0 до 1, где 0 — высокое качество, 1 — низкое). Полученные значения необходимо объединить в одну интегральную оценку, которая будет характеризовать качество калибровочной точки. Ожидается, что предварительная фильтрация точек по интегральной оценке качества перед операцией построения функции профилирования снизит погрешность профилирования до значений, получаемых квалифицированным специалистом в «ручном» режиме. Рассмотрим алгоритмы численной оценки соответствия калибровочных точек требованиям.

Анализ формы спектральной линии. Ранее в работе [4] было показано, что форму спектральных линий в атомно-эмиссионных спектрах можно успешно аппроксимировать полусуммой функций Гаусса и Лоренца с весами (упрощенный вид функции Фойгта) с введенной в них асимметрией. На рис. 5 приведено большое количество нормированных пиков интенсивности в зарегистрированном спектре, наложенных друг на друга и аппроксимированных функцией Фойгта.

Установлено [4], что в вычислительно сложных задачах целесообразнее использовать упрощенную версию функции Фойгта вместо свертки функций Гаусса и Лоренца, поскольку в этом случае объем вычис-

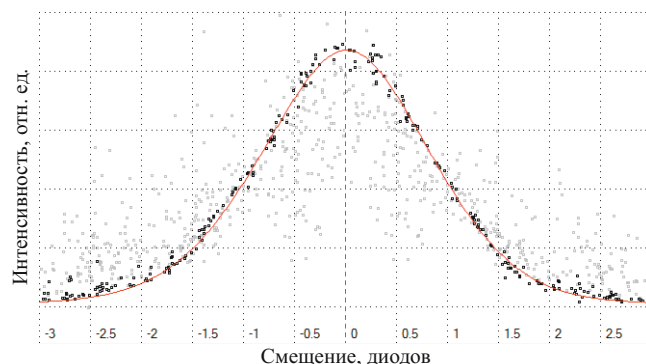


Рис. 5. Форма одиночных спектральных линий (черные точки) и их аппроксимация суммой функций Гаусса и Лоренца (красная линия)

лений существенно меньше, а точность аппроксимации полной и упрощенной версиями сопоставима.

Функции Гаусса и Лоренца выглядят следующим образом:

$$G(x, \sigma) = A \frac{\exp \frac{(x-x_0)^2}{\sigma^2}}{\sqrt{2\pi}\sigma(x)},$$

$$L(x, \sigma) = \frac{A}{\pi[(x-x_0)^2 + \sigma(x)^2]}.$$

Асимметрия вводится с помощью переменного параметра ширины:

$$\sigma(x) = \frac{2\sigma_0}{1 + \exp[a(x-x_0)]}.$$

Упрощенная функция Фойгта складывается из приведенных функций с весами gw и $(1 - gw)$:

$$V(x, \sigma_0, gw, a) = gwG(x, \sigma_0, a) + (1 - gw)L(x, \sigma_0, a).$$

Для аппроксимации формы пиков функцией Фойгта необходимо подбирать следующие параметры: σ_0 — ширина входящих в формулу функций Гаусса и Лоренца; gw — вес функции Гаусса; a — параметр асимметрии. Параметры функции Фойгта следует индивидуально подбирать для различных участков спектра, поскольку форма пиков может значительно изменяться. В пределах одной линейки МАЭС форма изменяется незначительно, поэтому параметры подбирают индивидуально для каждой линейки.

В ходе работы был реализован подбор параметров функции Фойгта для наименьшего среднеквадратического отклонения методами градиентного и покоординатного спуска с поиском минимума методом золотого сечения. Покоординатный спуск показал лучшую стабильность и производительность, что может объясняться особенностью задачи — пространство решений имеет сложную форму, поэтому вычисляемый градиент с плохой точностью указывает на оптимальное решение.

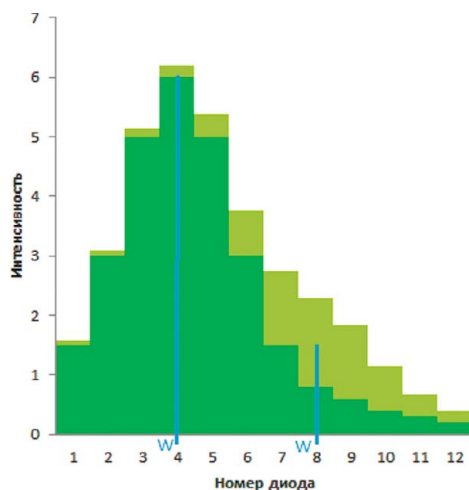


Рис. 6. Два слившихся пика интенсивности вольфрама, имеющих одинаковую форму

Подобранная форма считается «правильной» или «эталоном» для данной линейки. Для каждого пика вычисляют среднеквадратическое отклонение Deviation от данной формы. Чем больше параметр Deviation пика, тем более искажена его форма и тем менее желательно его использование для профилирования прибора.

Оценка влияния мешающих спектральных линий. Для оценки смещения исследуемого пика интенсивности в результате слияния с мешающими линиями в программе «Атом» присутствует информация из БД о положении и интенсивности предположительно присутствующих мешающих линий. Данные об интенсивностях не всегда соответствуют реальным, поэтому сначала нужно убедиться в их правильности, а затем вычислить влияние линий, учитывая их и относительную интенсивность (БД), а также форму одинаковых линий на исследуемой линейке.

В программе «Атом» положение пиков обычно вычисляют посредством построения параболы по трем диодам с наибольшей интенсивностью. На рис. 6 показано, как вычисляют форму (зеленый) исследуемого пика (слева) в отсутствие мешающей линии. После добавления мешающей линии (справа) у исследуемой линии (слева) расчетное положение смещается в сторону мешающей.

Для каждой мешающей линии вычисляют разницу между исходным и скорректированным положениями исследуемого пика $Influence_i$, которая и характеризует влияние мешающей линии.

Следует отметить, что информация об интенсивностях линий из БД в большинстве случаев имеет довольно высокую погрешность. По этой причине при наличии двух мешающих линий с разных сторон от исследуемого пика нельзя складывать абсолютные значения их влияния. Например, если одна мешающая линия вносит погрешность $-0,3 \pm 0,3$ диода, а вторая — $+0,3 \pm 0,3$ диода, то их суммарное влияние можно оценить как $0,0 \pm 0,6$ диода, поэтому итоговая

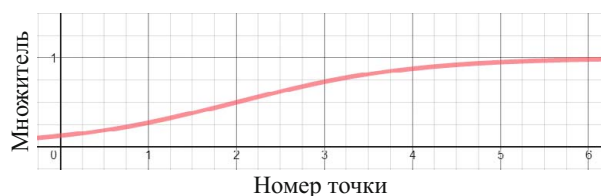


Рис. 7. Вид сигмоидальной функции для коррекции параметров качества

оценка влияния в 0,0 диода была бы слишком оптимистична. Решено складывать влияния от нескольких мешающих линий по модулю:

$$Influence = \sum_i \text{abs}(Influence_i).$$

Интегральная оценка качества калибровочных точек. Одной из целей данной работы является разработка единого параметра, учитывающего важнейшие качества калибровочных точек для дальнейшей фильтрации по этому параметру. Для одинакового влияния всех параметров качества они приводятся к диапазону 0 – 1, где 0 соответствует хорошей точке, а 1 — плохой. Из-за различной природы параметров качества для каждого из них использованы различные преобразования:

$$Intensity = \frac{\lg(I/I_{\max})}{\lg(I_{\min}/I_{\max})},$$

$$Deviation = \frac{Dev - Dev_{\min}}{2Dev_{\text{median}}},$$

$$Influence = Inf/Inf_{\max}.$$

Параметры складываются в единый параметр Quality:

$$Quality = \sqrt{Intensity^2 + Deviation^2 + Influence^2}.$$

Чем меньше значение параметра Quality, тем более качественная калибровочная точка.

Коррекция оценки качества с учетом расположения калибровочных точек. Важным требованием к калибровочным точкам является равномерность их расположения на линейке. В текущей версии автоматического профилирования равномерность достигается следующим способом: линейка разбивается на некоторое число одинаковых сегментов (обычно 10 – 15); в каждом сегменте выбирается заданное количество калибровочных точек (обычно 5 – 10) с наибольшей интенсивностью.

Недостатком этого способа является необходимость жесткого задания количества калибровочных точек вне зависимости от их реального количества и качества.

При фильтрации по параметру качества необходимо реализовать подобный механизм, учитывающий новые требования:

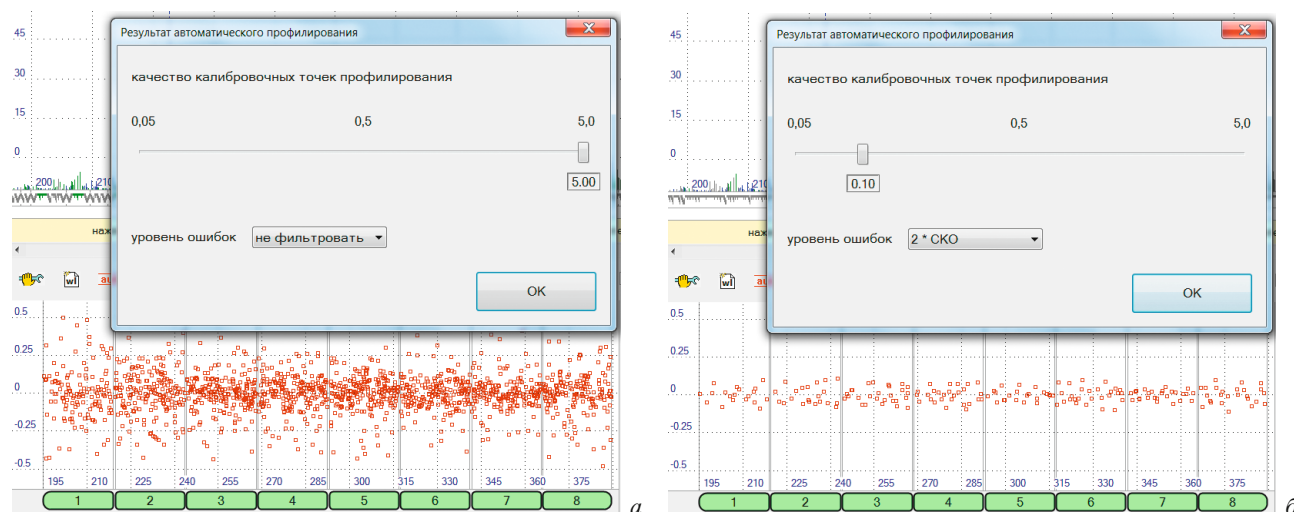


Рис. 8. Окно фильтрации калибровочных точек со слабыми (а) и сильными (б) параметрами фильтрации на фоне зависимости разницы длин волн пиков и соответствующих линий из БД от длины волны

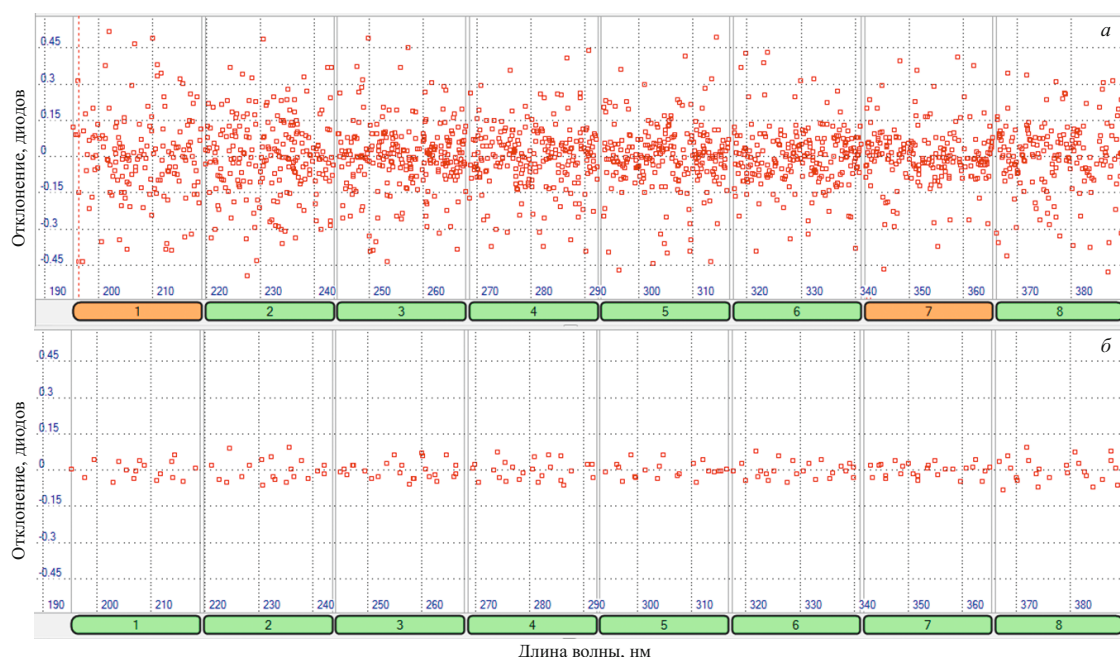


Рис. 9. Зависимость разницы длин волн пиков и соответствующих линий из БД в шагах фотодиодов от длины волны до (а) и после (б) фильтрации по качеству для спектрального прибора PGS-2

фильтрация по качеству ведется по всей линейке одновременно, поэтому равномерность должна обеспечиваться коррекцией параметра качества в зависимости от важности конкретной калибровочной точки;

последняя точка в сегменте наиболее важна, дополнительные несколько точек желательны, а для остальных точек нет необходимости в коррекции параметра качества.

Реализован следующий алгоритм с учетом приведенных требований:

- линейка разбивается на одинаковые сегменты;
- в каждом сегменте калибровочные точки сортируются в порядке ухудшения качества;

члены полученной последовательности умножаются на значения сигмоидальной функции в зависимости от номера в последовательности (рис. 7). Для последней калибровочной точки (0 на оси абсцисс) параметр качества занижается приблизительно в 10 раз, что делает маловероятным ее выпадение при фильтрации по качеству.

Экспериментальная проверка работы усовершенствованного алгоритма автоматического профилирования

Рассмотренные алгоритмы расчета параметра качества калибровочных точек и фильтрация по этому параметру реализованы в модуле «Автоматическое

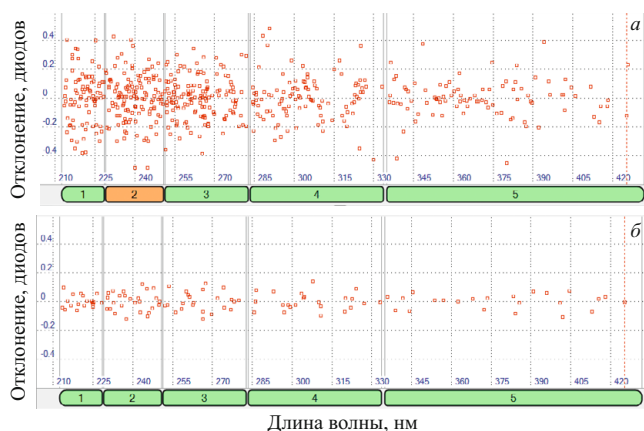


Рис. 10. Зависимость разницы длин волн пиков и соответствующих линий из БД от длины волны в шагах фотодиодов до (а) и после (б) фильтрации по качеству для прибора ИСП-30

профилирование» программы «Атом». Для его запуска необходимо ввести параметры спектрального прибора и выбрать элемент, по которому будет производиться профилирование. Для большинства приборов уже имеются введенные параметры. Время выполнения расчета качества калибровочных точек удалось довести до значений ниже одной секунды. Весь процесс автоматического профилирования занимает около 30 с, поэтому введенные расчеты практически не повлияли на общее время. По завершении автоматического профилирования выводится окно фильтрации, показанное на рис. 8. Видно, что фильтрация калибровочных точек по качеству существенно снижает погрешность профилирования, которая составляет $\pm 0,1$ от шага фотодиодов (см. рис. 8, а), в отличие от $\pm 0,5$ шага в отсутствие фильтрации (см. рис. 8, б).

Результатом работы фильтрации является уменьшение средней и максимальной разницы длин волн «пик-линия» калибровочных точек. На рис. 9 можно увидеть уменьшение отклонения пиков от соответствующих линий из БД после фильтрации по качеству для прибора PGS-2. На рис. 10 приведен результат фильтрации для прибора с высокой нелинейностью дисперсии — ИСП-30.

Следствием уменьшения разницы «пик-линия» стало то, что при использовании наиболее часто применяемого для профилирования полинома второй степени для прибора МФС-8 становится видна систематическая погрешность (рис. 11, а), которую ранее наблюдать не удавалось. При использовании полинома пятой степени (рис. 11, б) она уже незаметна, а средняя разница «пик-линия» снижается в два раза.

Таким образом, проанализированы основные методы, с помощью которых специалисты «вручную» улучшают результат автоматического профилирования. Разработаны алгоритмы оценки основных характеристик калибровочных точек. На основе этих оценок реализован расчет параметра качества калибро-

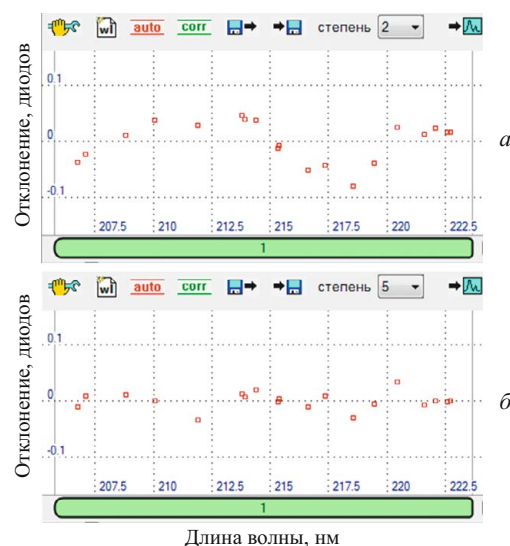


Рис. 11. Зависимость разницы длин волн пиков и соответствующих линий из БД в шагах фотодиодов от длины волны при использовании полиномов второй (а) и пятой (б) степени для первой линейки прибора МФС-8

вочных точек. С помощью их фильтрации по параметру качества достигнута погрешность модуля автоматического профилирования на уровне не хуже «ручного» профилирования.

Алгоритм автоматического профилирования реализован в программе «Атом 3.3». Время его работы составляет около 30 с, что намного меньше временных затрат при профилировании в «ручном» режиме. При этом погрешности автоматического и «ручного» профилирования сопоставимы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
2. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
3. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петрович 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. 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.
5. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. — М.: Наука, 1965.
6. Ващенко П. В., Лабусов В. А. Восстановление формы одиночной спектральной линии в дуговых атомно-эмиссионных спектрах / Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, 2012. С. 61.