

УДК 543.423

АЛГОРИТМ ОБРАБОТКИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ СПЕКТРОВ ДЛЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА¹

© З. В. Семёнов^{2,3}, В. А. Лабусов^{2,3,4}, О. А. Неклюдов³, П. В. Ващенко^{2,3}*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Представлен алгоритм математической обработки последовательности атомно-эмиссионных спектров «Расширенный 2014», предназначенный для выделения слабых сцинтилляций («вспышек») аналитических линий из шумов и, как следствие, для снижения пределов обнаружения определяемых элементов. Последовательность регистрируют с помощью многоэлементных твердотельных детекторов излучения при возбуждении порошков в дуговых источниках спектров (например, при введении порошков способом просыпки-вдувания). Приведено сравнение данного алгоритма с реализованными ранее в программе «Атом 3.3». Предлагаемый алгоритм имеет меньше настроек, а также более корректно определяет маску фона, сохраняя больше точек для определения его формы. Благодаря этому улучшены результаты обработки последовательностей спектров, в том числе статистические: СКО градуировочного графика, дисперсии сходимости и адекватности. Повышено отношение сигнал-шум вспышек спектральных линий. Алгоритм внедрен в программу «Атом».

Ключевые слова: сцинтилляция; спектроскопия с временным разрешением; алгоритм обработки спектров; атомно-эмиссионный спектральный анализ.

В настоящее время расширяется применение метода сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии в анализе природных порошковых проб. Метод основан на регистрации с помощью анализатора МАЭС [1] последовательности спектров во времени (спектров выгорания) при возбуждении порошков в дуговом разряде, например, при их введении способом просыпки-вдувания. Такие последовательности представляют собой массив из нескольких тысяч спектров, зарегистрированных со временем экспозиции около 1 мс. Они обрабатываются в ПО «Атом» [2] алгоритмами для нахождения интенсивности аналитических линий с учетом спектрального фона с последующим расчетом концентрации определяемого элемента в пробе.

Если определяемый элемент в пробе содержится в небольших количествах и присутствует в виде вкраплений, то это приводит к появлению в ходе измерения в момент возбуждения редких вхождений элемента «вспышек» (сцинтилляций) (рис. 1, 2) спектральной линии (рис. 3) с последующим уменьшением ее интенсивности в течение нескольких миллисекунд.

До недавнего времени в ПО «Атом 3.3» для расчета сцинтилляционных спектров были доступны сле-

дующие алгоритмы: Базовый, Расширенный (2009 г.) [3] и Стабильный (2013 г.) [4].

Алгоритм «Базовый» для нахождения фона использует точки перегиба вблизи спектральной линии. Остальные алгоритмы используют предположение о форме спектрального фона. Так, алгоритм «Стабильный 2013» основан на простой модели, в которой уровень фона для каждого момента времени определен лишь одним значением (константный фон) [4]. Алгоритм «Расширенный 2009» предполагает, что фон имеет некую форму, которая меняется во времени от спектра к спектру с помощью множителя. Результатом работы алгоритмов являются зависимости интенсивности аналитических линий определяемых элементов от времени, а критериями качества их работы — отношение сигнал-шум (ОСШ) вспышек этих линий и статистические характеристики градуировочных зависимостей.

Наилучшие результаты обработки последовательностей спектров, содержащих редкие вспышки спектральных линий в отсутствие близко расположенных мешающих линий, дает алгоритм «Расширенный 2009». Однако он имеет некоторые недостатки, в первую очередь это некорректное определение маски фона — участков в спектрах выгорания, которые не содержат спектральных линий. Поскольку в алгоритме используется удаление из маски фона значений, превышающих некий порог, то часть значений на краях спектральных линий остается и используется для аппроксимации фона, что вносит в него существенные артефакты. При удалении ярких спектральных линий

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2012-9.3.

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

³ ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

⁴ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

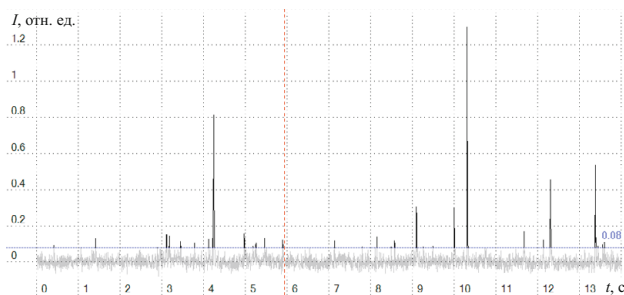


Рис. 1. Зависимость интенсивности линии Au 267,595 нм от времени

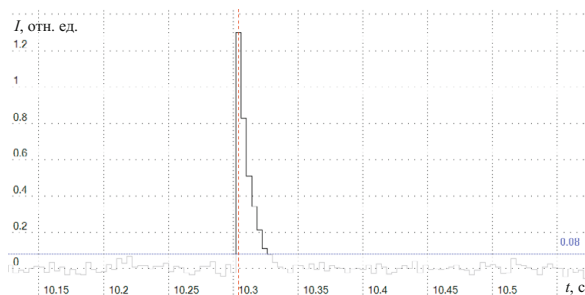


Рис. 3. Участок спектра с линией Au 267,595 нм в момент вспышки

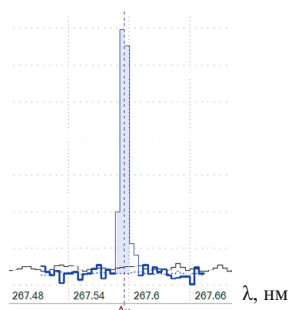


Рис. 2. Одиночная «вспышка» линии Au 267,595 нм

алгоритм также удаляет из маски фона большие области спектра вокруг них, что приводит к аппроксимации фона по меньшему количеству значений, чем можно было бы использовать. Другим недостатком данного алгоритма является большое количество необходимых регулировок.

Чтобы избежать влияния значений сигнала на краях спектральных линий на аппроксимированный фон, можно удалить из маски фона значения до их точек перегиба. Из регулировок можно использовать лишь один обязательный параметр (физическую характеристику) — характерный уровень фона σ_0 , как реализовано в алгоритме «Стабильный 2013».

Цель данной работы — сравнить алгоритм обработки последовательностей спектров «Расширенный 2014» для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа с другими алгоритмами, реализованными в ПО «Атом 3.3». Этот алгоритм призван полностью заменить существующий в ПО «Атом» алгоритм «Расширенный 2009» [3].

Описание работы алгоритма «Расширенный 2014»

Входными данными для работы алгоритма являются: 1) спектральные данные сцинтилляционного анализа — зависимость интенсивности линий от длины волны и времени, которую можно представить в виде матрицы выгорания $S_{k,t}$ (рис. 4), где $k \in [0, K]$, $t \in [0, T]$, K — количество значений (диодов) в спектре, T — количество измерений, отвечающих разному времени; 2) настройки алгоритма. В алгоритме «Расширенный 2014» в сравнении с алгоритмом «Расши-

ренный 2009» необходимость ручной настройки сведена к минимуму. Единственной необходимой настройкой является характерный уровень фона для данного спектрометра с анализатором МАЭС — σ_0 .

Работа алгоритма может быть разделена на три этапа: 1) нахождение маски фона; 2) аппроксимация незамаскированного фона; 3) нахождение зависимостей интенсивности линий, содержащих «вспышки», от времени.

Нахождение маски фона. В качестве фона в данном случае рассматривают вклад в спектр постоянно «горящих» линий, неразрешенных линий малой интенсивности, а также шумов линеек фотодиодов и рассеянного излучения в спектрометре. Такой комплексный подход к определению фона (как суммы многих факторов) позволяет аппроксимировать его и получать адекватные результаты даже в случае его высокого уровня. Это достигается благодаря учету при аппроксимации тысяч спектров в разные моменты времени, что приводит к уменьшению статистической ошибки.

В качестве маски фона $M_{k,t}$ рассматривают матрицу размером K на T , которая определяет, какие значения матрицы выгорания $S_{k,t}$ являются значениями фона, а какие содержат интенсивность линий (сигнал). Значения матриц, которые будем относить к фону, обозначим $M_{k,t} = 0$, а к сигналу — $M_{k,t} = 1$. До начала работы алгоритма маска фона заполнена нулями — все значения являются фоном.

Достоверное нахождение маски фона необходимо для его корректной аппроксимации в соответствии с выбранной моделью. Поэтому в алгоритмах «Стабильный 2013» [4] и «Расширенный 2014» было уделено большое внимание нахождению маски фона при минимуме настроек, что позволяет получать более корректные, точные и, что важно, адекватные результаты по сравнению с алгоритмом «Расширенный 2009».

В алгоритме поиск маски происходит для каждого спектра (каждого момента времени) независимо. Это обусловлено тем, что от спектра к спектру значительно меняется интенсивность фона, причем изменяться она может как плавно, так и «скачками». Тем не менее для различных спектров приближенно сохраняется форма фона, который используют при аппроксимации, что в большинстве случаев позволяет улуч-

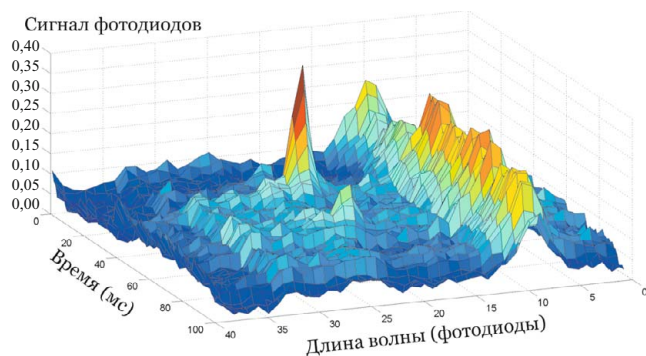


Рис. 4. Фрагмент матрицы выгорания — зависимость интенсивности линий от длины волны и времени

шить результаты в сравнении с более упрощенной аппроксимацией (алгоритм «Стабильный 2013»).

Рассмотрим выбранный момент времени $t' \in [0, T]$. Спектр в момент времени t' обозначим $S_{k,t=t'}$ (рис. 5, а), для него требуется найти маску фона. Искомую маску фона данного спектра обозначим $M_{k,t=t'}$, где $k \in [0, K]$ — номер диода в спектре (пространство длин волн).

Сортировка диодов по интенсивности. Сначала производится сортировка диодов спектра $S_{k,t=t'}$ по интенсивности (см. рис. 5, б) от большей к меньшей. Это позволяет определить очередность удаления из маски спектральных пиков (линий) — наборов интенсивностей из матрицы выгорания $S_{k,t}$, которые содержат не только фон, но и сигнал. Такие пики формируются одной или несколькими неразделенными спектральными линиями.

Удаление пиков из маски фона. Далее происходит процесс удаления пиков из маски фона начиная с самых больших значений. Удаление пика означает пометку в маске фона соответствующего диода k значением 1 ($M_{k,t=t'} = 1$, сигнал), аналогичное действие осуществляют в отношении диодов в обе стороны от него до ближайших «перегибов» по интенсивности.

Так, первым удаляют из маски пик с вершиной на диоде 1 (см. рис. 5, б). Диоды 2, 4, 8 и 9 также помечают в маске фона как сигнал. Следующим будет удален пик с диодом 3, поскольку диод 2 уже помечен как сигнал (удален из маски фона) и пропускается. Аналогично удаляют и другие пики (см. рис. 5, б).

Важно отметить, что пики удаляют из маски фона целиком до точек перегиба, благодаря этому «края» таких линий не вносят вклад в аппроксимацию фона, даже если они имеют слабую интенсивность, соизмеримую с характерным уровнем фона σ_0 . В алгоритме «Расширенный 2009» такие точки оставались и часто вносили артефакты в вычисленную форму фона.

Критерий остановки удаления пиков. После удаления очередного пика из маски фона происходит проверка соответствия оставшихся точек спектра, отмеченных в маске как фон, уровню фона. Для этой проверки используют основную настройку алгоритма — характерный уровень фона σ_0 . При этом нами опробо-

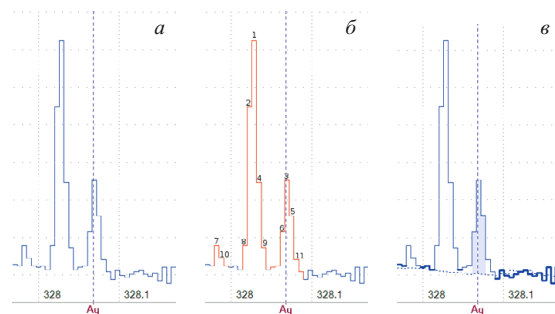


Рис. 5. Исходный спектр (а), удаленные пики (б) и результат обработки (в), полученные при формировании маски фона путем удаления пиков до перегибов. Итоговый результат (в) удовлетворяет заданному критерию останова; диоды, отмеченные жирной линией, признаны фоном

ваны различные по сложности и надежности критерии для такой проверки.

1. Превышение значения интенсивности, отложенного от среднего оставшихся значений фона. Для спектра $S_{k,t=t'}$ рассчитывают среднее арифметическое (либо медианное) b_t по всем диодам k , для которых $M_{k,t=t'} = 0$ (фон). Проверяют наличие диодов, для которых значение интенсивности превышает $b_t + 3\sigma_0$. Если такие диоды есть, то процесс удаления пиков продолжается, в противном случае прерывается.

2. Превышение «размаха» интенсивности оставшихся значений фона. Для спектра $S_{k,t=t'}$ перебирают все значения, для которых $M_{k,t=t'} = 0$ (фон), и находят разницу между минимальным и максимальным значениями, которую сравнивают с допустимым разбросом значений фона $3\sigma_0$. Данный критерий останова дает схожие результаты итоговой маски фона, но несколько быстрее.

3. Несоответствие СКО оставшихся точек ожидаемому. В этом случае σ_0 выступает как ожидаемое СКО значений фона. Для сравнения расчетного и ожидаемого СКО используют сравнение с коэффициентом из таблицы Фишера – Снедекора. Поскольку сцинтилляционный спектр, как правило, содержит лишь небольшую область вокруг интересующей спектральной линии, то количество точек фона может оказаться небольшим (менее 10 фотодиодов). В этих случаях такой критерий не всегда дает ожидаемые результаты, по этой причине данный способ, также являющийся самым медленным из-за большого объема вычислений, не используют.

В сущности, разница между критериями останова незначительна, однако стоит отметить, что в разных критериях характерный уровень фона σ_0 соответствует разным физическим величинам.

Реализация алгоритма «Расширенный 2014» в ПО «Атом 3.3» позволяет для точек перегиба выбрать свой уровень фона, что дает возможность аппроксимировать и включить в фон даже интенсивные спектральные линии. Благодаря такому подходу можно проводить сцинтилляционный анализ на краю постоянно «горящих» линий или в других сложных услови-

ях. Аналогичный подход был использован и в алгоритме «Расширенный 2009», но принципиально отсутствует в алгоритме «Стабильный 2013».

После остановки процесса удаления пиков те значения спектра, которые в маске фона помечены как фон (см. рис. 5, в, отмечены жирной линией), считаются принадлежащими фону, и по ним производится его аппроксимация.

Аппроксимация незамаскированного фона. В матрице выгорания $S_{k,t}$ все значения, для которых в маске фона $M_{k,t} = 1$ (сигнал), заменяют на линейную интерполяцию ближайших значений, которые отвечают фону ($M_{k,t} = 0$). Получившаяся матрица представляет собой новую матрицу с фоном выгорания $F_{k,t}$, которая и подвергается аппроксимации.

Фоновая компонента матрицы выгорания аппроксимируется в виде

$$B_{k,t} = \alpha V_k V_t^T,$$

где V_k — вектор спектральных компонент фона (по диодам); V_t — вектор, характеризующий изменение фона во времени.

Можно показать, что оценки для V_k и V_t , основанные на методе наименьших квадратов (МНК), с точностью до постоянного множителя следующие:

$$V_k = \sum_t F_{k,t}, \quad V_t = \sum_k F_{k,t}.$$

Основанную на МНК оценку множителя α можно представить как

$$\alpha = \frac{\sum_{k,t} F_{k,t} (V_k V_t^T)}{\sum_{k,t} (V_k V_t^T) (V_k V_t^T)}.$$

Для спектра на рис. 5, в итоговый фон $B_{k,t=t}$ обозначен пунктиром. Аппроксимированный таким образом фон $B_{k,t}$ впоследствии вычитают из матрицы выгорания $S_{k,t}$ для получения итоговой матрицы сигнала $I_{k,t}$.

Во многом в алгоритме «Расширенный 2014» аппроксимация фона аналогична реализованной в алгоритме «Расширенный 2009». Существенным отличием является то, что в алгоритме «Расширенный 2014» маску фона определяют полностью до его аппроксимации, что уменьшает влияние точек сигнала на полученный фон и избавляет его форму от артефактов. В алгоритме «Расширенный 2009» аппроксимацию производят поочередно с дополнением маски фона, вследствие чего в первую и последующие аппроксимации вносят вклад интенсивности диодов с сигналом, что может повлиять на результат и исказить форму фона.

Нахождение интенсивности спектральных линий. Нахождение интенсивности спектральных линий после того, как фон $B_{k,t}$ найден и вычтен из матрицы выгорания $S_{k,t}$, не является частью обсуждаемых алго-

ритмов. В будущем нахождение интенсивности может быть изменено, в частности, возможно нахождение интенсивности по форме спектральной линии или другим методом.

В настоящее время интенсивность находят как сумму по трем фотодиодам с дробной позицией центра линии относительно положения фотодиода. В реализации алгоритма «Расширенный 2009» используют округленную (целую) позицию линии относительно диода, что может вносить небольшую погрешность. Алгоритмы «Расширенный 2014» и «Стабильный 2013» лишены данного недостатка. В ПО «Атом» для расчета интенсивности линий в интегральном спектре можно также определять центр пика с дробными положением линии относительно центра диода.

Сравнение моделей фона

Для дальнейшего сравнения алгоритмов исследовали применимость моделей фона алгоритмов «Стабильный 2013» (константный фон) и «Расширенный 2014» (с наличием формы фона). Для этого сцинтилляционные спектры линии Au, зарегистрированные при анализе холостых проб, не содержащих определяемого элемента, были независимо обработаны алгоритмами «Стабильный 2013» и «Расширенный 2014». Алгоритмы использовали при одинаковых масках фона, чтобы сравнить лишь способы аппроксимации модели фона.

Найденная с помощью данных алгоритмов матрица сигнала $I_{k,t}$ уже не содержит вклада фона, поэтому для тех значений, которые помечены как фон ($M_{k,t} = 0$) и согласно алгоритмам не имеют вклада сигнала, распределение должно соответствовать нормальному с центром в нуле. Была построена гистограмма значений для матриц сигнала (рис. 6).

Видно, что в случае применения алгоритма «Расширенный 2014» распределение значений матрицы выгорания после вычитания фона (см. рис. 6, а) действительно близко к нормальному с центром в районе нуля. Это является ожидаемым результатом и говорит о корректности нахождения фона и применимости модели фона для сцинтилляционных спектров.

В случае алгоритма «Стабильный 2013», который использует модель константного фона, гистограмма значений (см. рис. 6, б) имеет две особенности — она смещена относительно нуля и обрезана справа. Смещение свидетельствует о том, что фон найден неверно и применение такой модели внесет систематическую погрешность в интенсивности линий на величину сдвига. Обрезание справа обусловлено тем, что фону в спектре приписано постоянное значение и алгоритм не может включать в фон значения из матрицы выгорания, которые превышают заданный порог уровня фона, единый для всех значений каждого спектра.

Данные эксперименты производили также для фиксированных диода и, соответственно, длины волны (рис. 7). Видно, что гистограмма для константного

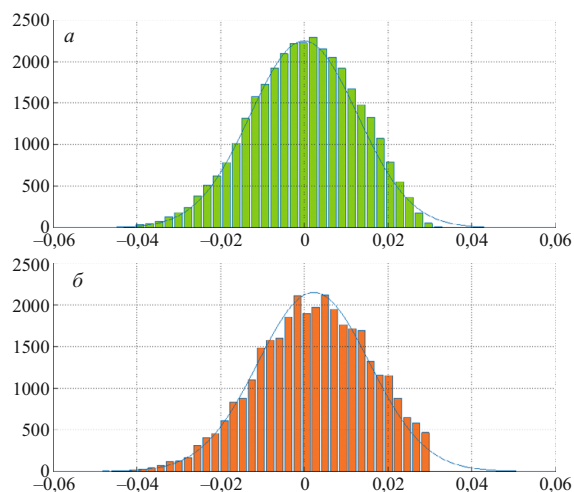


Рис. 6. Гистограмма значений матрицы $I_{k,t}$, для которых $M_{k,t} = 0$ (помечены как фон), для алгоритмов «Расширенный 2014» (а) и «Стабильный 2013» (б)

фона алгоритма «Стабильный 2013» имеет распределение с заметным смещением относительно нуля в разных направлениях (см. рис. 7, б), которое зависит от выбора диода, а в случае алгоритма «Расширенный 2014» смещение близко к нулевому (см. рис. 7, а), что является ожидаемым при правильном выборе модели фона.

Таким образом, показано, что модель константного фона во многих случаях является неадекватной экспериментальным данным и вносит систематическую ошибку в интенсивности линий, а использованная в алгоритме «Расширенный 2009» и реализованная схожим образом в алгоритме «Расширенный 2014» модель фона с наличием формы имеет статистическое подтверждение применимости.

Экспериментальное сравнение алгоритмов

Для сравнения использовали более 270 различных сцинтилляционных спектров выгорания. Каждый спектр выгорания содержал 3500 спектров (измерений по времени) с экспозицией около 1 мс. После обработки этих данных приведенными алгоритмами был составлен обзор сильных и слабых сторон каждого из алгоритмов.

Сравнение с алгоритмом «Базовый». Алгоритм «Базовый» осуществляет обсчет интенсивности линий с определением фона по точкам перегиба и не является предпочтительным для сцинтилляционного анализа. Достоинство данного алгоритма заключается в его применимости практически во всех условиях, например, его широко используют для обсчета спектральных линий в интегральных спектрах в ПО «Атом». Алгоритм специально не предназначен для работы со сцинтилляционными спектрами и не использует маску, а определяет фон напрямую по перегибам вблизи аналитической линии. Поэтому статистические результаты хуже полученных другими специализированными алгоритмами. Алгоритм «Базовый» приведен

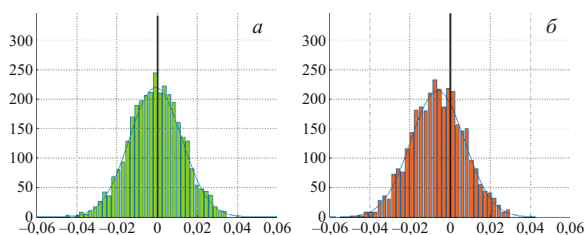


Рис. 7. Гистограмма значений матрицы $I_{k,t}$ для которых $M_{k,t} = 0$ (помечены как фон), для фиксированного диода k при использовании алгоритмов «Расширенный 2014» (а) и «Стабильный 2013» (б)

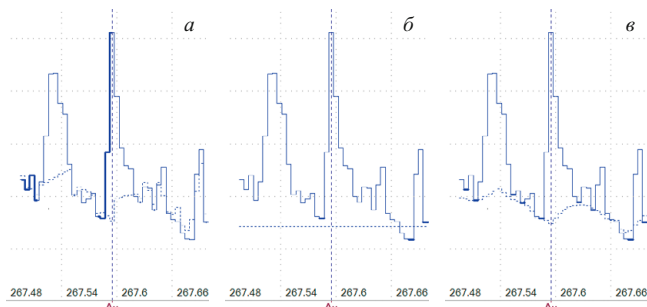


Рис. 8. Результат нахождения матрицы фона $V_{k,t} = f$ (пунктир) на примере линии Au 265,595 нм с применением разных алгоритмов: а — «Расширенный 2009»; б — «Стабильный 2013»; в — «Расширенный 2014»

в сравнении исключительно для полноты изложения, а не как пригодный для обработки последовательностей сцинтилляционных спектров.

Сравнение с алгоритмом «Стабильный 2013». Существенным недостатком алгоритма «Стабильный 2013» является упрощенная модель аппроксимации фона константой, вследствие чего алгоритм обладает некоторой универсальностью (независимость от изменения формы фона), однако в большинстве случаев обеспечивает худшие статистические результаты обработки последовательности спектров. Причина такого ухудшения в алгоритме «Стабильный 2013» связана с принципиальной невозможностью учесть форму фона и использовать то, что последовательность спектров содержит огромное их количество (например, несколько тысяч), что позволило бы статистически снизить погрешность определения фона.

Принципиальная неприменимость алгоритма на краю интенсивной постоянно «горящей» линии или в условиях, когда фон имеет характерную явную форму, продемонстрирована на рис. 8. Видно, что алгоритм «Стабильный 2013» (см. рис. 8, б) слишком грубо определяет фон под спектральной линией, в отличие от других алгоритмов, позволяющих учесть форму такого фона и корректно его вычистить. На рис. 8, а для алгоритма «Расширенный 2009» видно некорректное определение фона слева от линии Au 267,53 нм. Алгоритм «Расширенный 2014» адекватно аппроксимировал фон (см. рис. 8, в) при использовании режима с отдельным уровнем фона для точек перегиба. Такой фон

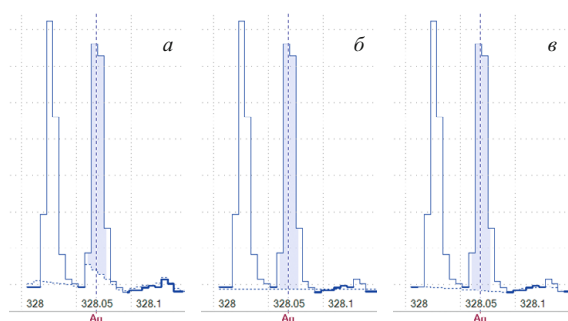


Рис. 9. Результат нахождения модели фона (пунктир) на примере линии Ag 328,068 нм с применением разных алгоритмов: *а* — «Расширенный 2009»; *б* — «Стабильный 2013»; *в* — «Расширенный 2014»

можно применять для нахождения интенсивности любой из спектральных линий на рис. 8, *в*.

В алгоритмах «Расширенный 2014» и «Расширенный 2009» модель аппроксимации фона с учетом формы позволяет получить лучшие по значениям СКО градуировочных графиков, сходимости и адекватности результаты. В частности, СКО снижается не менее чем в 1,5 раза в сравнении с алгоритмом «Стабильный 2013». Для случая, рассмотренного на рис. 8, применение алгоритма «Расширенный 2014» позволяет увеличить ОСШ для зависимости интенсивности линии от времени в 1,2 и 1,8 раза по сравнению с алгоритмами «Расширенный 2009» и «Стабильный 2013» соответственно.

Несоответствие модели константного фона экспериментальным результатам, а также расчет фона без использования данных тысяч других спектров приводят к тому, что при регистрации спектра холостых проб уровень шума выше, чем в случае применения алгоритмов «Расширенный 2014» и «Расширенный 2009». Кроме того, возможно смещение интенсивности в сторону отрицательных значений, в том числе для холостых проб в случае, если значительный вклад в константный фон вносят значения диодов, находящихся в отдалении от аналитической линии в спектре и имеющих более высокий уровень фона.

Сравнение с алгоритмом «Расширенный 2009». Наибольшей проблемой алгоритма «Расширенный 2009» является во многих случаях некорректное нахождение маски фона за счет удаления из нее целых областей спектра вокруг интенсивных спектральных линий. Это приводит к тому, что форма фона определяется по меньшей выборке и не всегда соответствует реальности, даже при установке правильных настроек для формирования маски. Из-за неполного удаления пиков из маски часть значений пика, которые содержат в себе сигнал (края спектральных линий) и не превышают порога значений, остается в матрице фона отмеченная как фон и вносит артефакты в его аппроксимацию.

На рис. 9 представлен пример некорректного нахождения фона (пунктирная линия) алгоритмом «Рас-

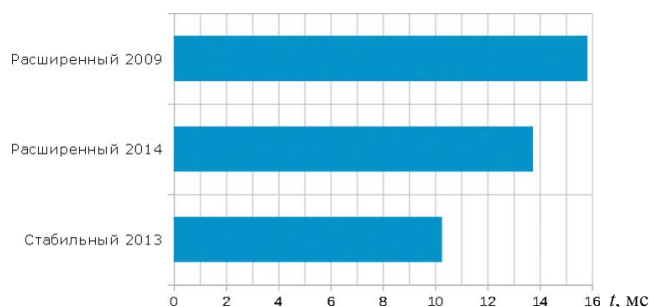


Рис. 10. Усредненное время обработки одной последовательности спектров

ширенный 2009» из-за проблемы с нахождением маски и вкладом точек сигнала в аппроксимируемый фон.

Другой проблемой данного алгоритма является переполненность необходимыми для регулировки настройками. Настройки добавляли последовательно, и в некотором смысле они дублируют друг друга. Специалисты часто используют настройки несогласованно, хотя они являются связанными характеристиками. Неправильное задание настроек лишь усугубляет некорректное определение маски фона и, как результат, некорректно аппроксимированный фон. Именно поэтому в алгоритмах «Стабильный 2013» и «Расширенный 2014» используется лишь один обязательный параметр (физическая характеристика) — характерный уровень фона σ_0 .

Кроме того, алгоритм «Расширенный 2009» — самый медленный из всех сравниваемых, хотя уступает конкурентам не столь значительно (рис. 10). Разница в скорости, вероятно, обусловлена тем, что маска формируется поочередно по нескольким параметрам.

Сравнение производительности алгоритмов. Для получения оценки среднего времени обсчета одной последовательности время, потраченное на обсчет всех последовательностей, делили на их количество. Абсолютное значение времени обсчета не является важным, поскольку зависит от характеристик компьютерного оборудования, на котором выполняют расчет. Относительное значение времени, потраченного на расчет спектра, можно использовать для сравнения производительности реализаций алгоритмов, поскольку обсчет осуществляли при одинаковых условиях.

Из рис. 10 видно, что самой быстрой оказалась реализация алгоритма «Стабильный 2013», что было ожидаемо, поскольку он использует более простую модель фона — константный фон. Большее время обработки спектра алгоритмами «Расширенный 2009» и «Расширенный 2014» обусловлено затратами на аппроксимацию фона.

Реализация алгоритма «Расширенный 2009» оказалась медленнее остальных. Это обусловлено тем, что формирование маски производится по многим параметрам. Данный алгоритм формирует маску итерационно с аппроксимацией фона на каждой итерации и в случае использования дополнительных итераций обсчет будет пропорционально медленнее. Но поскольку

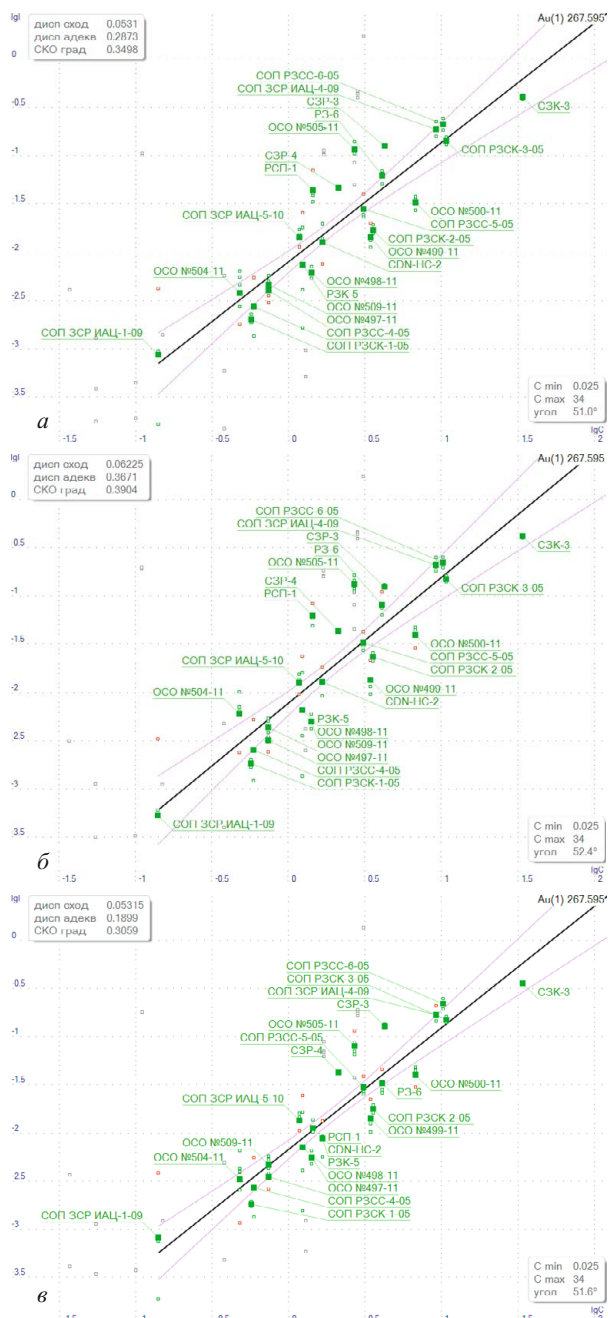


Рис. 11. Градуировочные графики для определения золота (линия Au 267,595 нм) при использовании различных алгоритмов обработки спектров: *а* — «Расширенный 2009»; *б* — «Стабильный 2013»; *в* — «Расширенный 2014»

дополнительные итерации на практике не дают значимого улучшения результатов, было взято время обсе-та без них.

Построение градуировочных графиков. Для сравнения статистических характеристик четырех алго-ритмов с применением каждого из них были обра-ботаны последовательности спектров для линии золота Au 267,595 нм. Каждая последовательность содер-жала 3000 спектров по 40 диодов в спектре. После обсе-та спектральных зависимостей для 23 стандартных образцов были построены градуировочные графики с помощью ПО «Атом 3.3» и найдены основные стати-

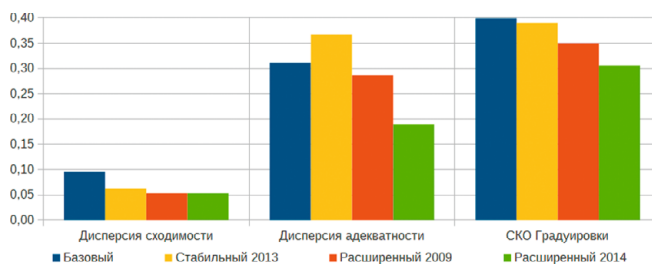


Рис. 12. Статистические характеристики градуировочных гра-фиков для различных алгоритмов

стические характеристики градуировки: дисперсия сходимости, дисперсия адекватности и среднеквад-ратическое отклонение (СКО) градуировки. Построен-ные графики приведены на рис. 11.

Для сравниваемых алгоритмов были подобраны близкие к оптимальным настройки с целью получения наилучших статистических результатов для каждого из графиков. Это важно, поскольку при некорректных настройках с применением любого из алгоритмов можно получить неточные или даже неадекватные результаты обсе-та.

Полученные характеристики градуировочных графиков представлены в таблице и в виде диаграмм на рис. 12. Видно, что алгоритмы «Расширенный 2009» и «Расширенный 2014» показали наилучшую дисперсию сходимости, на 15 и 44 % меньшую, чем для алгоритмов «Стабильный 2013» и «Базовый» соответственно.

Алгоритм «Расширенный 2014» показал наилуч-шую дисперсию адекватности, которая на 34 и 48 % меньше, чем для алгоритмов «Расширенный 2009» и «Стабильный 2013» соответственно.

Алгоритмы «Расширенный 2009» и «Расширен-ный 2014» позволяют получить меньшее СКО гра-дуировки благодаря более сложной модели фона. СКО градуировки для алгоритма «Расширенный 2014» на 13 % меньше, чем для алгоритма «Расширенный 2009», предположительно за счет адекватного нахож-дения маски фона и других улучшений.

Таким образом, предложен и реализован новый алгоритм обработки последовательности спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектраль-ного анализа — «Расширенный 2014». Приведено его сравнение с реализованными ранее алгоритмами в программе «Атом 3.3».

В сравнении с алгоритмом «Расширенный 2009» предлагаемый алгоритм имеет меньше настроек и бо-лее точно определяет форму фона. Благодаря этому улучшена достоверность обработки последовательности спектров, СКО градуировочных графиков сниже-но на 13 %, а дисперсия адекватности — в 1,5 раза.

В сравнении с алгоритмом «Стабильный 2013» от-мечено существенное улучшение статистических ре-зультатов (СКО градуировочного графика в 1,3 раза, дисперсии адекватности в 2 раза). Особенно заметное преимущество наблюдается, если фон имеет выражен-

Статистические характеристики градуировочных зависимостей для различных алгоритмов

Алгоритм	Дисперсия сходимости	Дисперсия адекватности	СКО градуировки	Угол наклона градуировочного графика, град
«Базовый»	0,09545	0,3113	0,3991	52,6
«Стабильный 2013»	0,06225	0,3671	0,3904	52,4
«Расширенный 2009»	0,05310	0,2873	0,3498	51,0
«Расширенный 2014»	0,05315	0,1899	0,3059	51,6

ную форму из-за расположенных в спектре неразделенных слабых линий либо аналитическая линия находится на краю постоянно «горящей» интенсивной линии.

Благодаря более корректному определению маски фона алгоритм «Расширенный 2014» позволяет увеличить отношение сигнал-шум вспышек спектральных линий в 1,2 и 1,8 раза по сравнению с алгоритмами «Расширенный 2009» и «Стабильный 2013» соответственно. Алгоритм внедрен в программу «Атом».

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. **Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В., Семенов З. В., Шаталов И. Г., Панкратов С. В.** Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 69 – 74.
3. **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 – 44.
4. **Ващенко П. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Семенов З. В.** Алгоритм обработки последовательностей атомно-эмиссионных спектров в ПО «Атом» / Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2013. С. 133 – 138.