

торной развязки заменены одним модулем корректора коэффициента мощности с гальванической развязкой, аналогичным ШМ-40, но с выходным напряжением 400 В.

Благодаря применению быстрого процессора удалось повысить частоту стабилизации искрового импульса, что привело к значительному уменьшению уровня пульсаций. Для сравнения на рис. 6 приведены осциллограммы искровых импульсов амплитудой 250 А и длительностью 200 мкс до и после модернизации.

Таким образом, в настоящее время более 200 генераторов серии «Шаровая молния» работает в составе спектроаналитических комплексов заводских лабораторий, институтов, учебных заведений и других организаций России и ближнего зарубежья. Применение в генераторах современных электронных компонентов

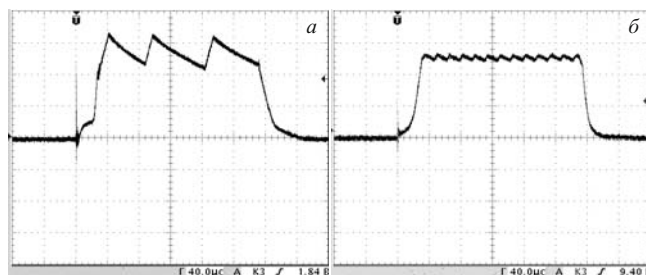


Рис. 6. Осциллограммы искрового импульса ШМ-250 до (а) и после (б) модернизации

ведущих мировых производителей — от силовых модулей до микроконтроллеров — позволило создать надежные, качественные приборы, гибкие в управлении и не требующие специального обслуживания.

УДК 543.421

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ФОРМЫ ФОНА В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ АТОМНО-АБСОРБИЦИОННЫХ СПЕКТРОВ С НЕПРЕРЫВНЫМ ИСТОЧНИКОМ ИЗЛУЧЕНИЯ¹

© З. В. Семенов^{2,3}, П. В. Ващенко^{2,3}, В. А. Лабусов^{2,3,4},
О. А. Неклюдов^{3,5}, С. С. Болдова^{2,3,4}

Статья поступила 14 октября 2016 г.

Представлен алгоритм математической обработки последовательности атомно-абсорбционных спектров во времени, предназначенный для расчета формы фона. Алгоритм основан на аппроксимации каждого спектра последовательности после удаления из него линий поглощения алгоритмом Савицкого – Голея (аппроксимация полиномом с бегущим окном). Удаление линий поглощения происходит путем определения их положения по точкам перегиба, оценки амплитуд и удаления линий до локальных минимумов. Алгоритм реализован в виде программной библиотеки для программного обеспечения «Атом».

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

В настоящее время возрастает интерес к атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермическим атомизатором, источником непрерывного спектра и спектрометром с многоэлементным детектором, регистрирующим спектры в широком диапазоне для од-

новременного определения элементов в пробе [1]. Процесс испарения элементов пробы в атомизаторе не стационарен, что требует регистрации последовательности спектров во времени, содержащей несколько сотен спектров, интенсивности в которых затем пересчитываются в единицы оптической плотности в соответствии с формулой: $D = \lg(I_{\text{пад}}/I_{\text{прош}})$, где $I_{\text{пад}}$ и $I_{\text{прош}}$ — потоки падающего и прошедшего излучения.

Характерный вид абсорбционного спектра представлен на рис. 1. Видны линии поглощения элементов, расположенные на наклонном фоне, меняющемся во времени. В программном обеспечении (ПО) «Атом» [2] с помощью алгоритма «Базовый» можно рассчитать интенсивность линий поглощения в едини-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН № 2016-8.

² Институт автоматизации и электротермии 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.

⁵ Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

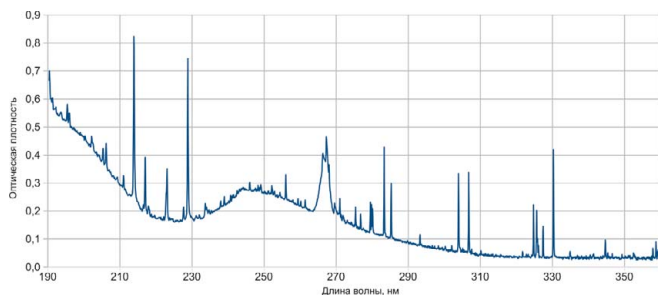


Рис. 1. Абсорбционный спектр градуировочного раствора, содержащего 29 элементов

цах оптической плотности, однако при этом используется для расчета всего несколько значений интенсивности в окрестности линии. Опыт обработки последовательностей сцинтилляционных атомно-эмиссионных спектров алгоритмами «Расширенный» и «Стабильный» [3], реализованными в программе «Атом», показывает, что возможно существенное снижение погрешности измерения интенсивности линий путем расчета фона с использованием всего спектра. Оба атомно-эмиссионных алгоритма не подходят для расчета фона в последовательностях атомно-абсорбционных спектров из-за существенных наклонов фона в области обрабатываемых линий и изменения его формы во времени за счет неселективного поглощения. Для примера на рис. 2 представлен результат расчета абсорбционного спектра для существующего алгоритма «Расширенный» (а) и предлагаемого алгоритма «Абсорбционный» (б). Видно, что фоновый уровень имеет наклон. Константная модель фона алгоритма «Стабильный» при таком наклонном фоновом сигнале некорректна. При обработке такого сигнала алгоритмом «Расширенный» в некоторые моменты времени амплитуда измеряемого пика сравнивается с этим «перекосом» фона, что приводит к искажению его предполагаемой формы и появлению «паразитного» пика в форме фона (красный пунктир под пиком на рис. 2, а). Из-за данной некорректности интеграл линии поглощения после вычитания фона оказывается заниженным (сплошная область на рис. 2, а) и, соответственно, занижена итоговая концентрация химического элемента в пробе.

В связи с этим было предложено использовать более универсальное маскирование пиков поглощения и использовать произвольный полином для аппроксимации фона, а для случая достаточно широких спектральных диапазонов добавить возможность применять алгоритм аппроксимации Савицкого – Голея с бегущим окном [4].

Цель данной работы — ознакомить специалистов с алгоритмом расчета формы фона последовательностей атомно-абсорбционных спектров, реализованным в программном обеспечении «Атом 3.3».

Описание работы алгоритма. Входные данные для работы алгоритма следующие.

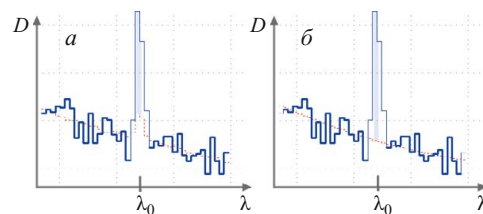


Рис. 2. Пример расчета пика в абсорбционном спектре алгоритмами «Расширенный» (а) и «Абсорбционный» (б) (сплошной синей линией изображен зарегистрированный спектр, красным пунктиром — результат аппроксимации фона)

1. Спектральные данные абсорбционного анализа — зависимость оптической плотности от длины волны и времени. Такие данные могут быть представлены в виде матрицы спектра $S_{k,t}$, 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 в настоящее время оставлено много изменяющихся параметров расчета, которые позволяют специалисту указать:

- характерный уровень фона (в оптических плотностях) для данного спектрометра с анализатором МАЭС — σ_0 ;

- степень полинома для аппроксимации;

- ширину бегущего окна для аппроксимации в случае использования алгоритма Савицкого – Голея, необходимость второй итерации маскирования фона.

Алгоритм в данной реализации позволяет все эти настройки изменять, но при дальнейшем совершенствовании алгоритма их часть, скорее всего, будет определяться автоматически.

Работа алгоритма может быть разделена на три главных этапа:

- нахождение маски фона [5];

- аппроксимация незамаскированного фона;

- повторная итерация маскирования (опционально).

В алгоритме поиск маски происходит для каждого спектра (каждого момента времени) независимо. Рассмотрим выбранный момент времени $t' \in [0, T]$. Спектр в момент времени t' обозначим $S_{k,t=t'}$, 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). В спектре последовательно рассматриваются сигналы каждого фотодиода (переведенные в оптические плотности) и находятся точки перегиба. Пики между точками перегиба оцениваются по величине

$$\max[(S_{k_{\text{start}},t'} - S_{k_{\text{top}},t'}), (S_{k_{\text{end}},t'} - S_{k_{\text{top}},t'})],$$

где k_{start} — левая точка перегиба, k_{end} — правая, k_{top} — диод, соответствующий максимуму обрабатываемого пика. Данная величина сравнивается с уровнем фона σ_0 , и если она превышает этот уровень, то данная область в маске фона $M_{k,t=t'}$ отмечается как сигнал. Точ-

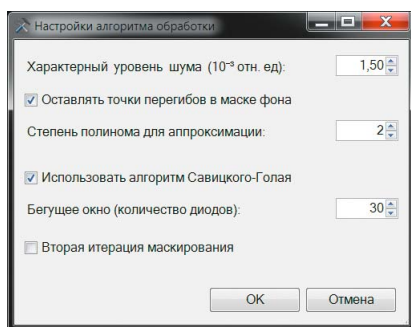


Рис. 3. Интерфейс настроек алгоритма обработки последовательностей спектров для атомно-абсорбционного спектрального анализа

ки перегиба при этом могут опционально быть отмеченными как сигнал в маске фона. Важно отметить, что пики удаляются из маски фона целиком до точек перегиба, благодаря этому «края» линий не внесут вклада в аппроксимацию фона, даже если они имеют небольшое значение, соизмеримое с характерным уровнем фона σ_0 .

Кроме этого, такой подход позволяет находить пики на склоне существенно наклоненного фона, который является отличительной особенностью атомно-абсорбционного спектра в сравнении с атомно-эмиссионным.

Аппроксимация незамаскированного фона осуществляется алгоритмом Савицкого – Голая [4], который применяется для фильтрации различных зашумленных сигналов и предполагает аппроксимацию точек фона полиномом заданной степени n в рамках бегущего окна заданной ширины w . Можно отметить, что при заведомо большой ширине окна данный алгоритм дает результат, схожий с аппроксимацией всей области одним полиномом степени n . Реализация предлагаемого алгоритма позволяет опционально использовать аппроксимацию всей области полиномом заданной степени без бегущего окна.

После нахождения аппроксимированного фона есть опциональная возможность произвести вычитание фона из сигнала и повторно оценить отклонения этих значений от нуля для всех фотодиодов. На основании этого отклонения возможны дополнение маски сигнала и повторная аппроксимация. Данный подход позволяет убрать достаточно малые одиночные пики-выбросы, которые не были замаскированы при первом проходе. Данная операция пока не доказала своей обязательности и требует дальнейшего изучения. В соответствии с этим алгоритмом была разработана программная библиотека для ПО «Атом 3.3», которая позволяет проводить расчеты и выводить диалоговое окно настроек алгоритма, которое представлено на рис. 3. Все описанные ранее настройки вынесены в интерфейс в виде изменяемых полей. Реализацию данного алгоритма предстоит тщательно проверить и при необходимости усовершенствовать.

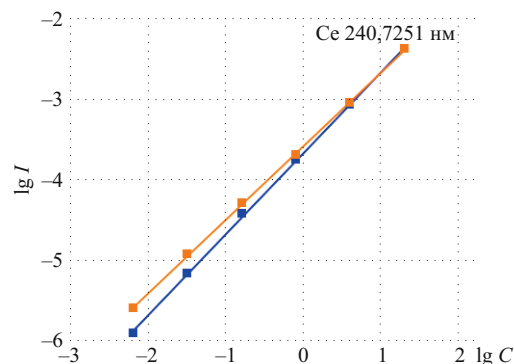


Рис. 4. Градуировочные графики для определения кобальта, построенные с применением алгоритмов «Базовый» (оранжевый цвет, угол наклона — 42,4°) и «Абсорбционный» (синий цвет, угол наклона — 45,2°)

Использование алгоритма при обработке экспериментальных абсорбционных спектров показало, что он позволяет устранить погрешности определения фона, тем самым улучшить правильность результатов, несколько повысить чувствительность определения и снизить СКО параллельных измерений. С применением алгоритма также удается приблизить угол наклона градуировочного графика к 45° (рис. 4). При таком угле наклона градуировочного графика результаты измерений не зависят от формы сигнала, который меняется в зависимости от основы пробы. Это позволяет упростить градуировочные графики и использовать постоянную градуировку.

Таким образом, предложен и реализован в ПО «Атом» алгоритм расчета фона последовательности атомно-абсорбционных спектров во времени для снижения погрешности измерения оптической плотности в окрестности аналитических линий элементов, а значит, и погрешности определения этих элементов. Алгоритм использует аппроксимацию фона фильтром Савицкого – Голая (аппроксимация полиномом с бегущим окном). В настоящее время алгоритм нуждается в дальнейшем тестировании на экспериментальных данных, анализе и возможном улучшении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болдова С. С., Путьмаков А. Н., Лабусов В. А. и др. О создании прибора для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа на основе спектрометра высокой дисперсии и источника непрерывного спектра / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 148 – 153.
2. Гараин 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.
3. Семенов З. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Ващенко П. В. Алгоритм обработки последовательностей спектров для сканлиционного атомно-эмиссионного спектрального анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 135 – 142.
4. Savitzky A., Golay M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures / Anal. Chem. 1964. Vol. 36. P. 1627 – 1639.
5. Ващенко П. В., Болдова С. С., Лабусов В. А. Алгоритм обработки последовательностей атомно-абсорбционных спектров с непрерыв-

ным источником излучения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 153 – 157.

REFERENCES

1. Boldova S. S., Put'makov A. N., Labusov V. A., et al. O sozdanii pribora dlya odnovremennogo mnogoelementnogo atomno-absorbtsionnogo spektral'nogo analiza na osnove spektrometra vysokoi dispersii i istochnika nepreryvnogo spektra [On the development of a device for simultaneous multi-element atomic absorption spectral analysis based on a high-dispersion spectrometer and a continuous spectrum source] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 148 – 153 [in Russian].
2. Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrochenko D. V., et al. Programmnoe obespechenie atomno-émissiionnogo spektral'nogo analiza (programma «Atom») [Software for Atomic-Emission Spectral Analysis («Atom»)] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 69 – 74 [in Russian].
3. Semenov Z. V., Labusov V. A., Neklyudov O. A., Vashchenko P. V. Algoritm obrabotki posledovatel'nostei spektrov dlya stsintillyatsionnogo atomno-émissiionnogo spektral'nogo analiza [Algorithm for Processing Sequences of Spectra for Scintillation Atomic Emission Spectral Analysis] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 135 – 142 [in Russian].
4. Savitzky A., Golay M. J. E. Soothing and differentiation of data by simplified least squares procedures / *Anal. Chem.* 1964. Vol. 36. P. 1627 – 1639.
5. Vashchenko P. V., Boldova S. S., Labusov V. A. Algoritm obrabotki posledovatel'nostei atomno-absorbtsiionnykh spektrov s nepreryvnym istochnikom izlucheniya [Algorithm for processing sequences of atomic absorption spectra with a continuous radiation source] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 153 – 157 [in Russian].

УДК 543.423:543.08

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ АВТОМАТИЧЕСКОМ КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ ВЕЩЕСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИИ КРОСС-КОРРЕЛЯЦИИ

© С. В. Панкратов¹, В. А. Лабусов^{1,2}

Статья поступила 21 октября 2016 г.

В статье описаны метод и инструментарий автоматической оценки содержания элементов по одному спектру пробы. Наличие элементов в пробе определяется методом кросс-корреляционного качественного анализа, имеющим низкую вероятность ложного срабатывания и высокое быстродействие. Содержание найденных элементов рассчитывается с помощью метода появления и усиления спектральных линий, модифицированного для использования в автоматическом режиме в современных спектральных комплексах. Инструментарий требует настройки на конкретный комплекс по ранее полученным с его использованием результатам количественного спектрального анализа. Эффективность работы инструмента продемонстрирована на примере оценки содержания элементов основы геологических порошковых проб (Si, Ti, Al, Mg, Fe, Ca, Mn) по спектрам, полученным с помощью двух разных спектральных комплексов.

Ключевые слова: функция кросс-корреляции; качественный анализ; оценка содержания; атомно-эмиссионные спектры; многоэлементные твердотельные детекторы.

Качественный элементный атомно-эмиссионный спектральный анализ обычно выполняют с помощью сопоставления спектральных линий, обнаруженных в зарегистрированном эмиссионном спектре (далее в тексте — в спектре) пробы, с известными линиями элементов из таблиц спектральных линий [1] или баз данных, например, базы данных спектральных линий программы «Атом» [2]. Идентификация линий является трудоемкой задачей, и здесь важную помощь оказывают специальные программные инструменты. Например, в программе «Атом» есть инструмент автоматического качественного анализа, основанный на построении кросс-корреляционной функции для ли-

ний зарегистрированного спектра пробы и линий искомого элемента из базы данных [3]. Данный инструмент с высокой вероятностью определяет наличие элементов в пробе с количеством их линий в спектре более десяти, но не дает количественных результатов.

Практическое применение инструмента автоматического качественного анализа требует приблизительной оценки содержания найденных элементов. Такая оценка позволит определить основу пробы, семейство сплавов или геологических пород и выбрать набор градуировочных графиков для последующего количественного анализа.

Цель настоящей работы — разработка метода и соответствующего программного инструмента автоматической оценки содержания элементов, найденных с помощью кросс-корреляционного качественного анализа в геологических пробах, по одному зарегистрированному спектру.

¹ Институт автоматизации и электротехники СО РАН, ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: Steve6305@gmail.com

² Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.