

УДК 543.423

## ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА — ПАКЕТ “АТОМ”

© В. Г. Гаранин, О. А. Неклюдов, Д. В. Петроченко<sup>1</sup>

Показаны основные свойства и функции современного программного обеспечения “Атом”, являющегося важной составляющей частью анализатора МАЭС и применяющегося в спектральных лабораториях для получения результатов и повышения уровня автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Широкое распространение современной вычислительной техники стимулирует постоянное совершенствование компьютерных программ для аналитической химии и спектрального анализа — они становятся более удобными в работе, надежными и универсальными, развиваются возможности интеграции и обмена данными с распространенными и специализированными программами.

Программный пакет “Атом” [1], работающий в современной среде Microsoft Windows, является основным инструментом при проведении спектрального анализа в лабораториях, использующих анализатор МАЭС. Первые версии этого пакета были предложены пользователям более 10 лет назад, и с тех пор постоянно шло его совершенствование и расширение возможностей.

В первую очередь в программе были реализованы основные задачи количественного многоэлементного атомно-эмиссионного спектрального анализа — выполнение всех необходимых измерений и расчетов [2, 3]. Современная версия программы содержит как базовые формулы, так и расширенные варианты расчетов с поправками на межэлементное влияние.

В основе количественного спектрального анализа лежит зависимость между аналитическим сигналом (абсолютной  $I_{\lambda}$  или относительной  $I_{\lambda}/I_{\text{ср}}$  интенсивностью аналитической спектральной линии) и концентрацией определяемого элемента в пробах. При определении аналитического сигнала одним из основных преимуществ анализатора МАЭС по сравнению с ФЭУ является возможность оценить спектральный фон под линией (рис. 1, [4]), а по сравнению с ручной обработкой спектра на фотопластинке — автоматизация измерительных процедур.

Использование возможностей современных компьютеров позволило:

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

реализовать разные варианты статистической обработки и контроля результатов в соответствии с алгоритмами методики анализа и требованиями ГОСТ [3, 5];

автоматизировать трудоемкие для ручных расчетов процедуры;

учесть особенности спектрального анализа, в частности, эффективно использовать явление фракционного поступления элементов в плазму дуги, выполнить коррекцию спектральных наложений и несектральных межэлементных влияний;

предложить гибкие варианты компактного и расширенного представления результатов, сохранения в базе данных и передачи в другие программы [5, 6].

Основная формула для расчета интегральных интенсивностей линий с учетом фона по [4] имеет вид

$$I_{\lambda} = \sum_1^l i_{\lambda+\phi} - \frac{l}{m} \sum_1^m i_{\phi}, \quad (1)$$

где  $l$  — число фотоячеек, вовлеченных в расчет интенсивности ( $i_{\lambda+\phi}$  — сигнал одной фотоячейки);  $m$  — число фотоячеек, по которым ведется расчет фона ( $i_{\phi}$  — сигнал одной фотоячейки). Такая методика расчета значения  $I_{\lambda}$  позволяет устранить источники погрешности, связанные с вариацией непрерывного спектрального фона и темнового сигнала фотоячеек анализатора МАЭС. Несколько вариантов автоматического поиска границ линии или ручная установка точек учета фона позволяют подобрать наилучшие условия расчета интенсивности спектральных линий.

Критериями удачного выбора в автоматическом режиме являются повторяемость найденных границ и центра линии от спектра к спектру с минимальным или отсутствующим влиянием спектрального окружения как для спектров параллельных, так и для разных проб. В спектрах с переменной основой и богатых мешающими линиями бывает трудно вручную выбрать эти параметры, а так как от них зависят все дальнейшие расчеты, это заставляет с дополнительной тщательностью подходить к разработке процедур и алгоритмов поиска линий в спектрах. Для простого учета спектральных наложений предусмотрены настройки

<sup>1</sup> ООО “ВМК-Оптоэлектроника”, г. Новосибирск, Россия.

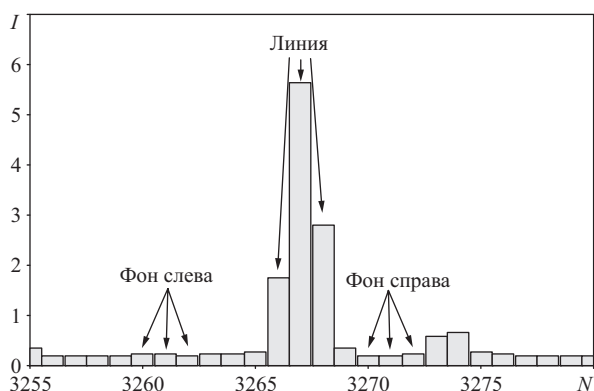


Рис. 1. Выбор фотоячеек для вычисления интенсивности спектральной линии

вычитания интенсивностей свободно выбираемых линий с коэффициентом-множителем:

$$I'_л = I_л - kI_{спл}, \quad (2)$$

где  $I'_л$  — скорректированная интенсивность аналитической линии;  $I_{спл}$  — интенсивность другой линии, по которой вычисляется аддитивная поправка с учетом коэффициента-множителя  $k$ .

Вычисленные интенсивности аналитических линий затем используются для расчета параметров градуировочных зависимостей, а также концентраций определяемых элементов. Чаще всего методики анализа предусматривают построение градуировочных графиков в координатах  $\lg I_л - \lg C$  или  $\lg (I_л/I_{сп}) - \lg C$  (рис. 2). Для аппроксимации градуировочных графиков полиномом первой или второй степени применен метод наименьших квадратов.

Организация программы обеспечила большое разнообразие решаемых задач при работе с анализатором МАЭС, применительно к выполнению количественного и качественного анализов, автоматизации рутинных операций и использованию различной справочной информации (баз данных по спектральным линиям, маркам сплавов и методическим нормативам).

Анализатор МАЭС регистрирует большой участок спектра целиком и основными информационными элементами для программы являются спектр и заданные в нем для расчетов спектральные линии. Множество сгруппированных по пробам/образцам спектров составляет один анализ, а множество линий позволяет получить информацию для каждого спектра.

На рис. 3 показана часть основной схемы работы — зарегистрированные спектры группируются в “пробы”, причем каждый спектр обладает индивидуальной формулой зависимости длины волны от номера фотоячейки. После расчета интенсивностей спектральных линий строятся градуировочные зависимости и вычисляются концентрации. По окончании расчета выводится отчет, данные сохраняются в памяти компьютера. Основные этапы обработки данных могут быть выполнены без повторной регистрации спек-

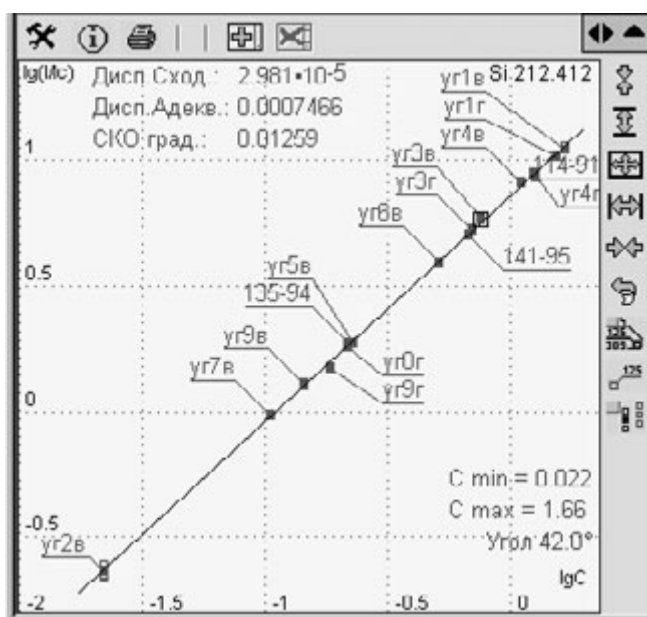


Рис. 2. “Окно” типового градуировочного графика с основной информацией.

тров, что дает большую свободу действий инженеру-методисту при разработке программ анализа.

Применительно к количественному анализу спектральные линии подразделяются на:

- аналитические линии — 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.

Применительно к качественному и полуколичественному анализу принята следующая классификация спектральных линий:

- линии качественного анализа — для оценки концентрации элемента;
- мешающие линии — для оценки возможных наложений.

Пробы, в свою очередь, подразделяются на:

- образцы сравнения, по которым можно построить новый градуировочный график;
- рабочие пробы, для которых вычисляется концентрация;
- контрольные образцы, предназначенные для контроля стабильности градуировочного графика и при необходимости изменения его параметров;
- контрольные пробы, применяемые для учета “холостого опыта” и/или смещения спектра;
- пробы со спектрами выгорания, которые используются для учета фракционного поступления элементов в разряд.

Использованная нами схема организации данных обеспечивает их внутреннюю независимость, что по-

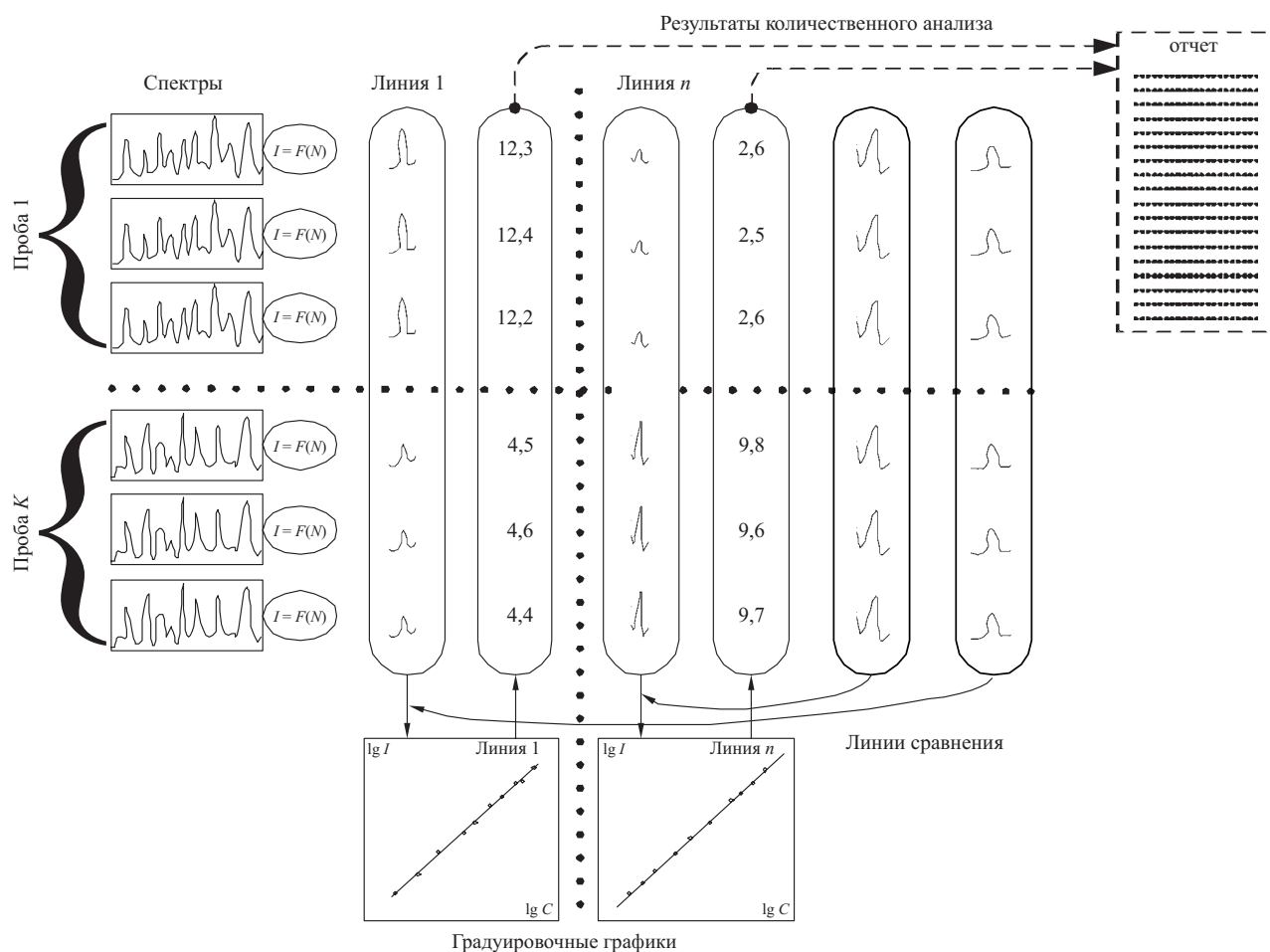


Рис. 3. Участок схемы организации данных

звояет обращаться к сохраненным данным и обрабатывать их в любое удобное время. Во время работы 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.

Используя полученные для аналитических линий результаты, программа позволяет решать ряд других задач:

- определять марку/тип материала пробы в соответствии с заданными критериями;

- использовать данные нормативов методик для контроля сходимости;

- вычислять суммы концентраций заданных групп элементов;

- расширять диапазон определяемых концентраций путем объединения результатов нескольких линий одного элемента;

- определять и корректировать возможные влияния одних элементов на другие.

Наряду с хорошо поддающимся автоматизации количественным анализом в программе "Атом" реализован алгоритм полуколичественного/качественно-

го анализа проб неизвестного состава, основанный на методе "появления линий". В основе этого алгоритма — использование очередности появления соответствующих спектральных линий в дуговых спектрах исследуемых проб. Программа, оценивая количество последовательно обнаруженных в спектре линий и основываясь на данных [7], делает вывод о концентрации элемента в соответствующем диапазоне. В программе реализованы алгоритмы по поиску аналитических линий в спектрах для качественного анализа; формирование списка возможных мешающих линий, расположенных рядом с текущей линией; контроль и выявление очень сильных и самопоглощенных спектральных линий и определение основных компонентов. Высокая скорость проверки спектральных линий и предварительной расшифровки спектра, удобное представление справочной информации позволяет аналитику сосредоточиться на полученных программой данных и сократить время анализа.

Еще одна методика полуколичественного анализа — "метод трех линий" — реализована для применения в криминалистических исследованиях. Основанная на относительной стабильности соотношений интенсивностей спектральных линий основы и определяемых примесей она позволяет оценивать содержа-

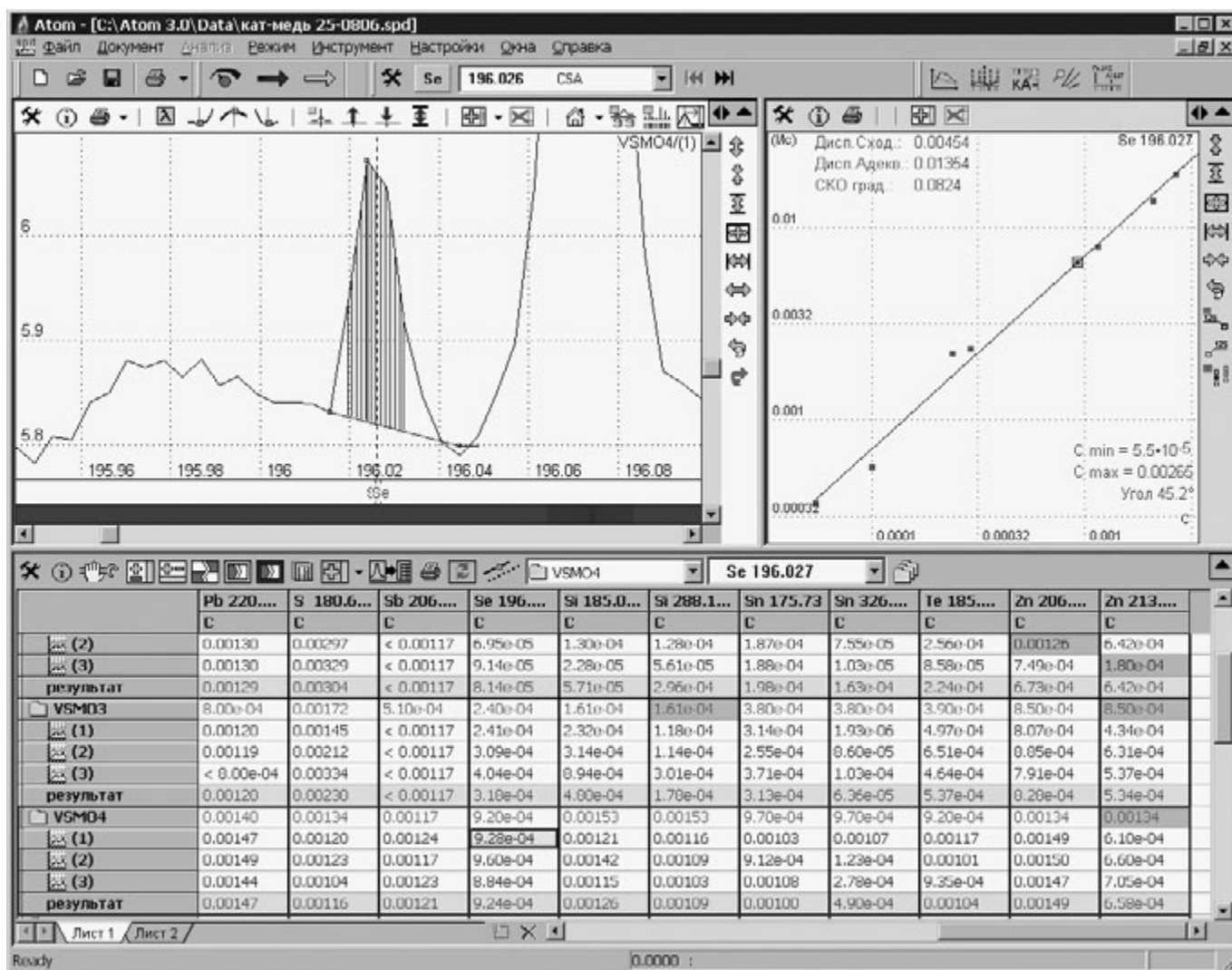


Рис. 4. Общий вид программы “Атом 3.0” в режиме “Инженер”. Вверху: слева — “окно” спектра, справа — “окно” градуировочного графика; внизу — основная таблица анализа

ния ряда важных элементов в свинце, свинцовых сплавах, сталях, чугунах, золоте и серебре.

Программный пакет “Атом”, постоянно развиваясь, используется в спектральных лабораториях уже более 10 лет. Учет многочисленных пожеланий по усовершенствованию, новые варианты проведения анализов и свежие идеи по представлению и обработке данных привели к созданию современного программного продукта, решающего широкий круг спектроаналитических задач. Интерфейс текущей версии программы “Атом 3.1” (рис. 4) использует типовые системные элементы управления — перемещаемые и настраиваемые панели инструментов, регулируемый размер основных “окон” — спектра, градуировочного графика, таблицы анализа. Широко применяются выпадающие меню, обеспечивающие доступ к свойствам и настройкам линий или спектров в одно-два нажатия клавиши “мыши”. Программа позволяет открывать несколько документов-файлов данных одновременно и оперативно переключаться между ними,

проводить сравнение результатов, переносить и копировать спектры между открытыми документами, а также многое другое.

База образцов сравнения может наполняться как вручную, так и копированием ранее введенных концентраций из открытого документа.

Ниже перечислены основные решенные в программе “Атом 3.1” задачи.

#### Общие задачи с получением результатов анализа

Количественный анализ на основе градуировочных графиков, построенных по образцам сравнения или стандартным образцам состава.

Количественный анализ на основе ранее полученных градуировочных графиков с контролем и коррекцией градуировочных зависимостей по контрольным пробам.

Полуколичественный анализ по методу “появления линий” [7].

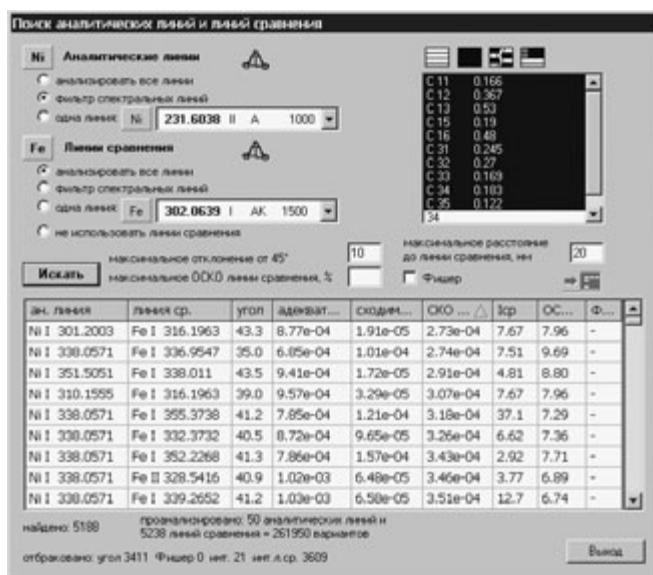


Рис. 5. Результаты подбора аналитической пары линий Ni-Fe. Вверху справа — таблица образцов сравнения с концентрациями Ni, внизу — таблица найденных пар линий

Сохранение всех данных и всей информации по анализу с возможностью полного пересчета на всех этапах анализа в любое время.

#### Расчетные задачи

Учет и коррекция спектральных наложений.

Учет и коррекция межэлементного влияния.

Суммирование концентраций для групп элементов.

Автоматическое расширение рабочего диапазона концентраций с применением нескольких аналитических линий одного элемента.

Использование разного статистического веса образцов сравнения при расчете параметров градуировочной зависимости (взвешенной регрессии).

Применение коэффициентов концентрирования/разбавления при расчете содержания элементов.

Учет холостого опыта отдельно для рабочих проб и образцов сравнения.

Учет времени поступления элементов в плазму.

Ограничение выдачи результатов с учетом интенсивностей аналитических линий или содержаний других элементов.

#### Вспомогательные задачи

Использование нормативов внутреннего контроля качества результатов для соблюдения приписанной точности анализа.

Сравнение найденных содержаний элементов с базой данных марок сплавов и вывод найденных названий.

Автоматическая идентификация образцов сравнения, выбор из базы данных ОС.

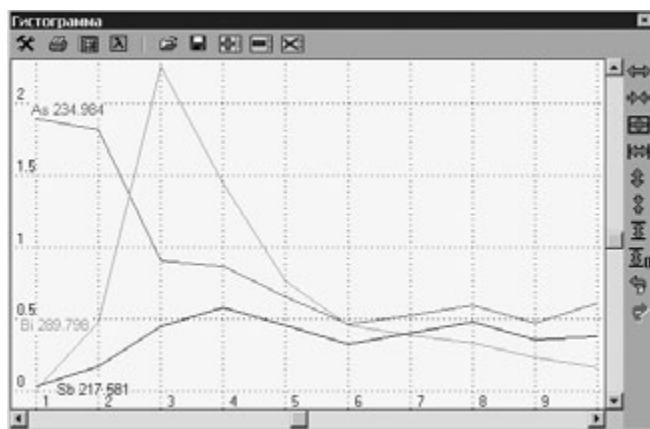


Рис. 6. Диаграмма поступления элементов As, Bi, Sb в плазму дуги при анализе ферросплавов

Автоматизированный расчет основных параметров градуировочных зависимостей для выбора аналитической пары — спектральная линия — линия сравнения. В качестве примера на рис. 5 представлены результаты проверки нескольких десятков тысяч пар аналитических линий, для которых были рассчитаны интенсивности и градуировочные зависимости, что позволяет инженеру выбрать для анализа наиболее удачную пару линий с наилучшими метрологическими характеристиками. Сохранение и последующая обработка позволяют провести такой поиск по большому набору данных, по спектрам, полученным в течение нескольких съемок, с тем чтобы выбрать аналитические пары, показывающие хорошую повторяемость и обеспечивающие высокую стабильность.

Проверка наличия мешающих линий. Предлагает визуальный контроль участка спектра и сопоставление по табличным данным.

Сравнительное исследование — сопоставление проб по тесту Стьюдента для экспертов-криминалистов.

#### Представление данных и результатов

Визуализация спектров в любом масштабе.

Сопоставление нескольких спектров в одном окне.

Представление спектра в виде «строки фотопластины».

Расшифровка спектров — «подпись» спектральных линий или участков спектра.

Просмотр динамики поступления элементов в плазму в виде диаграмм (рис. 6).

Вывод на принтер результатов измерений, таблицы анализа, спектров, градуировочных графиков. Полнофункциональный предварительный просмотр данных перед печатью.

Печать нескольких участков спектра на одной странице (рис. 7).

Вывод текущих результатов рутинного анализа на матричный принтер.

научно-исследовательский институт - качественный анализ

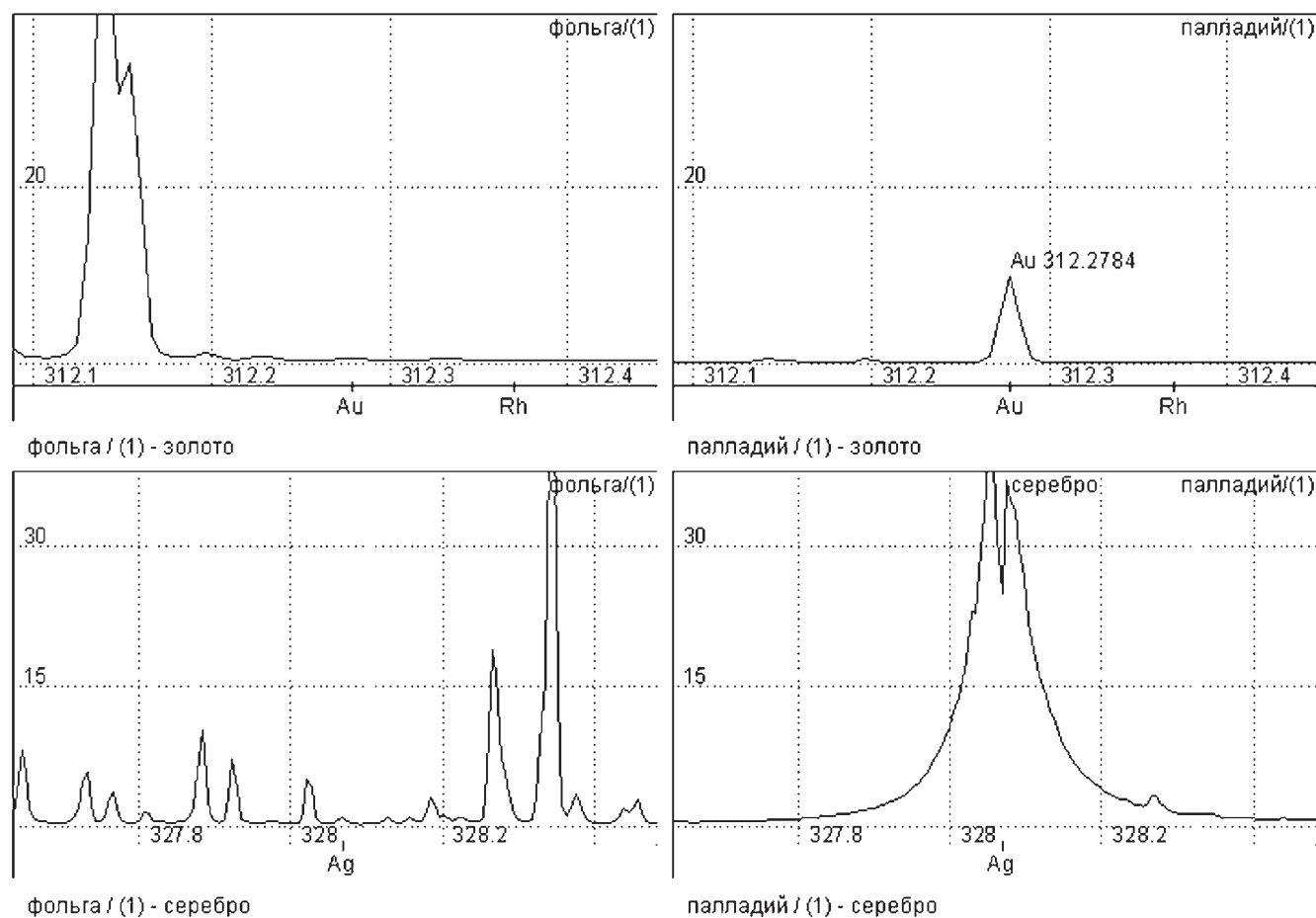


Рис. 7. “Окно” отчета с участками двух спектров

Сохранение и передача результатов в автоматическом режиме во внутреннюю и внешнюю базы данных.

Работа с сохраненными во внутренней базе данных результатами, контроль стабильности измерений, построение и анализ карт Шухарта.

### Автоматизация процедур анализа

Автоматизированный рутинный анализ текущих проб в нескольких вариантах с упрощенным пользовательским интерфейсом, режим “Лаборант” (обеспечивает выбор программы анализа и ввод начальной информации) (рис. 8).

Регистрация спектров по заранее созданному списку проб и/или с фиксированным количеством параллельных измерений на одну пробу.

Последовательное автоименование рабочих проб по заданному шаблону.

### Адаптация интерфейса и настроек программы “Атом 3.1” к спектральным приборам

Широкое применение анализаторов МАЭС на спектрометрах разных типов потребовало специализированной адаптации программы к использованию с различными способами возбуждения спектров.



Рис. 8. Стартовое “окно” режима “Лаборант”

Кроме распространенных генераторов дуги/искры, работающих по простой схеме единичного включения на все время экспозиции, в программе предусмотрена отдельная поддержка следующих вариантов работы с:

генераторами “Везувий” и “Шаровая молния” (производство “ВМК-Оптоэлектроника”) — управление включением, настройкой и синхронизацией режимов работы;

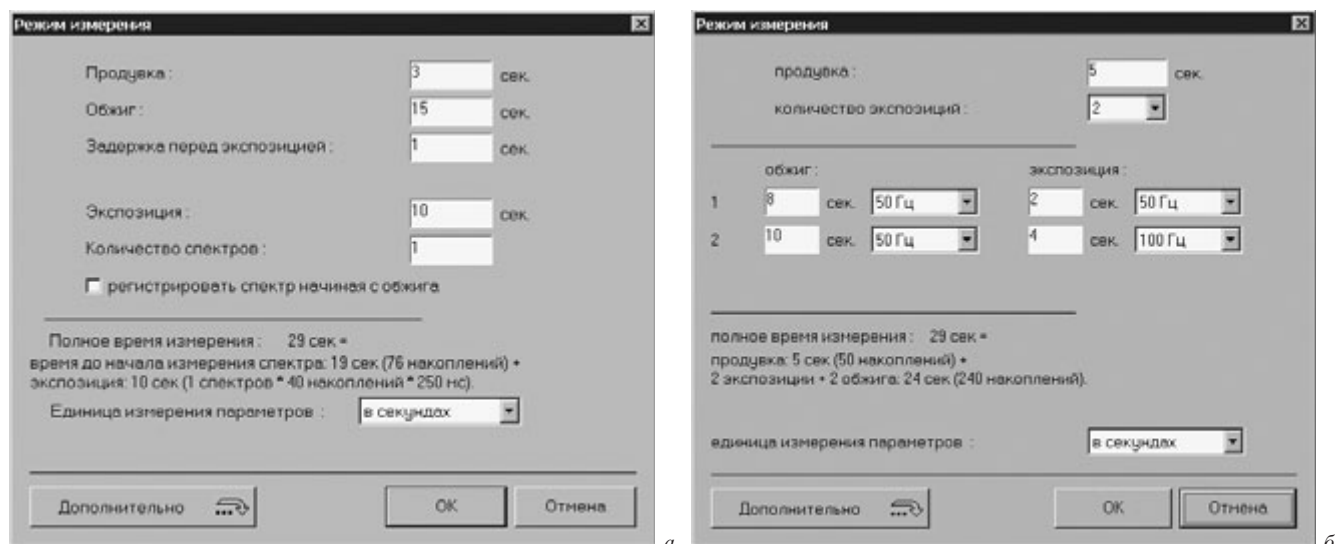


Рис. 9. «Окна» настроек экспозиции и порядка включения генератора при работе с искровым разрядом в атмосфере аргона: *а* — ДФС-51; *б* — Polyvac

искровым аргоновым штативом (например, ДФС-51, Polyvac, Atomcomp и т. п.) с отдельным управлением клапаном подачи аргона и временами обжига и экспозиции (рис. 9);

источником с непрерывной подачей пробы (например, ИСП или горелка ААС) с автоматическим набором нескольких параллельных за одно измерение;

импульсным источником спектра (единичный искровой разряд или лазер) с возможностью накопления нескольких импульсов в одном спектре.

Современная организация программы позволяет автоматически подключать модули управления для обеспечения синхронной работы спектроаналитического комплекса совместно с различными универсальными или специализированными внешними устройствами.

#### **Хранение и обработка результатов анализов в программе «Атом 3.1»**

При хранении и предварительной обработке данных, следуя современным направлениям в программировании, активно используются открытые стандарты данных на основе XML-файлов. Как и другие современные программы производителей аналитического оборудования, мы обеспечиваем таким образом доступность информации об анализах внешним программам, что уже активно используется на ряде предприятий при интеграции результатов анализов приборов с анализатором МАЭС в общую базу данных.

В соответствии с принятым в 2002 г. ГОСТ Р ИСО 5725–2002 [5] основным инструментом контроля стабильности измерений становятся контрольные карты (например, карты Шухарта [8, 9]). Операции такого контроля в нормативной документации достаточно четко прописаны, что позволило применить их не-

посредственно в программе «Атом» и получать результаты контроля сразу в ходе анализа. При автоматическом сохранении результатов рутинных анализов во внутренней базе данных программа обеспечивает удобный доступ к информации (рис. 10) и позволяет организовать непрерывный контроль с помощью выбранного алгоритма.

В настоящее время в программе реализовано несколько вариантов контрольных карт. Возможно несколько способов их применения, самый простой — в ходе рутинного анализа оператор-лаборант получит предупреждающее сообщение только в случае, когда потребуется присутствие/вмешательство инженера-методиста. Другой вариант — когда инженер-методист, с заданной периодичностью анализируя самостоятельно или получая результаты автоматизированной интерпретации [8] контрольных карт, может сделать необходимые выводы и принять меры заранее, до возникновения критической ситуации. Организация программы, хранения и обработки данных позволяет с помощью внутренней компьютерной сети получать такие карты или результаты для их построения с нескольких приборов, обеспечивая контроль за ходом нескольких анализов с одного рабочего места.

Компьютерная программа «Атом» является важной составляющей частью анализатора МАЭС, и ее улучшение приводит к повышению качества всего спектроаналитического комплекса в целом. Созданное нами программное обеспечение постоянно совершенствуется и дополняется новыми функциями, которые находят свое применение в спектральных лабораториях для повышения качества результатов и уровня автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа.

№	Дата	Анализ	Шаблон	Имя	Комментарий	Пробы	время	дата	смена
1	2006.Ноябрь.02	Мagneвий чугун октябрь 2006	Магние...	Кондрашева		N101 C1 C2 1	13:32 13:22...		
2	2006.Ноябрь.02	Блок Штайр июнь 2006	Блок Шт...	Кондрашева		2L-блок C180 PR1 B1 ...	12:01 15:55...		
3	2006.Ноябрь.02	Серый чугун июнь 2006	Серый ч...	Кондрашева		N104 C111 S3 C3 B4/3...	16:43 16:43...		
4	2006.Ноябрь.02	Сталь 100 Г13 Л, август 2006	Сталь 1...	Кондрашева		УГ4Г M1 M1830 C1830 ...			
5	2006.Ноябрь.03	Магневий чугун октябрь 2006	Магние...	Кондрашева		N101 C1 C2 c1	13:32 13:22...		
6	2006.Ноябрь.03	Магневий чугун октябрь 2006	Магние...	Кондрашева		N101 C1 C2 c2 kb1-16 ...	13:32 13:22...		
7	2006.Ноябрь.03	Сталь 100 Г13 Л, август 2006	Сталь 1...	Кондрашева		УГ4Г M1 M1830 C1830 ...			
8	2006.Ноябрь.03	Сталь 100 Г13 Л, август 2006	Сталь 1...	Кондрашева		УГ4Г M1 M1830 C1830 ...			
9	2006.Ноябрь.03	Серый чугун июнь 2006	Серый ч...	Кондрашева		N104 C111 S3 C3 B4-8...	16:43 16:43...		
10	2006.Ноябрь.06	серый чугун октябрь 2006	серый ч...	Кондрашева		S3 180	16:43 15:12		
11	2006.Ноябрь.06	серый чугун октябрь 2006	серый ч...	Кондрашева		S3 180	16:43 15:35		
12	2006.Ноябрь.06	серый чугун октябрь 2006	серый ч...	Кондрашева		S3 cт3 484 485 -221 ...	16:43 15:40...		
13	2006.Ноябрь.06	серый чугун октябрь 2006	серый ч...	Кондрашева		S3 CT8 13 102 /7 79 ...	16:43 19:30...		
14	2006.Ноябрь.06	Блок Штайр июнь 2006	Блок Шт...	Кондрашева		2L-блок 180 B2 P1 P2 ...	12:01 15:56...		
15	2006.Ноябрь.06	Блок Штайр июнь 2006	Блок Шт...	Кондрашева		2L-блок 180	12:01 19:57		
16	2006.Ноябрь.06	Блок Штайр июнь 2006	Блок Шт...	Кондрашева		2L-блок 180 P8 P7 P9 ...	12:01 20:02...		
17	2006.Ноябрь.07	Магневий чугун октябрь 2006	Магние...	Кондрашева		N101 C1 CHM2 C1	13:32 13:22...		
18	2006.Ноябрь.07	Магневий чугун октябрь 2006	Магние...	Кондрашева		N101 C1 CHM2 CT1 2K...	13:32 13:22...		
19	2006.Ноябрь.07	Магневий чугун октябрь 2006	Магние...	Кондрашева		N101 C1 CHM2 PL30-3 ...	13:32 13:22...		
20	2006.Ноябрь.07	Магневий чугун октябрь 2006	Магние...	Кондрашева		N101 C1 CHM2 C2 PL3...	13:32 13:22...		
21	2006.Ноябрь.07	Магневий чугун октябрь 2006	Магние...	Кондрашева		N101 C1 CHM2 C2 PL3...	13:32 13:22...		

Рис. 10. Пример работы с файлами анализов в режиме “База данных”

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В., Смирнов А. В. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 116 – 124.
2. Орлов А. Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. — Л.: Недра, 1986. — 215 с.
3. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1969. — 222 с.
4. Шелпакова И. Р., Гаранин В. Г., Чанышева Т. А. / Аналитика и контроль. 1998. Т. 2. № 1(3). С. 33 – 40.
5. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Использо-
6. Представление результатов химического анализа (рекомендации IUPAC 1994) / ЖАХ. 1998. Т. 53. № 9. С. 999 – 1008.
7. Арнаутов Н. В., Глухова Н. М., Яковлева Н. А. / Приближенный количественный спектральный анализ природных объектов. — Новосибирск: Наука, 1987. — 103 с.
8. ГОСТ Р 50779.42-99 (ИСО 8258-91). Статистические методы. Контрольные карты Шухарта. — М.: Издательство стандартов, 1999. — 32 с.
9. Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. — М.: Химия, 2001. — 260 с.

ние значений точности на практике. — М.: Издательство стандартов, 2002. — 51 с.