

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

*На правах рукописи*

Попова Анна Николаевна



МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО  
СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ПРИБОРОВ С СИСТЕМАМИ  
РЕГИСТРАЦИИ НА ОСНОВЕ ФОТОПРИЕМНИКОВ  
С ЗАРЯДОВОЙ СВЯЗЬЮ

Специальность 2.2.8. Методы и приборы контроля и диагностики  
материалов, изделий, веществ и природной среды

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор ф.-м. наук, профессор  
Мустафаев А.С.-У.

Санкт-Петербург – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ .....</b>	<b>13</b>
1.1 Современное состояние применяемых методов атомно-эмиссионной спектрометрии .....	14
1.2 Способы постановки аналитических задач .....	17
1.3 Пробоподготовка твердых образцов .....	18
1.4 Процессы, протекающие при воздействии на металлы и сплавы дуговых и искровых разрядов .....	20
1.5 Влияние конструкционных особенностей спектральных оптических приборов.....	28
1.5.1 Источники излучения: высоковольтная дуга и искра .....	28
1.5.2 Оптические схемы используемых приборов.....	33
1.5.3 Способы регистрации спектров.....	35
1.6 Способы обработки спектральной информации.....	39
1.7 Выводы к главе 1 .....	50
<b>ГЛАВА 2 ИСКЛЮЧЕНИЕ РЕАЛЬНОГО ПЛАЗМЕННОГО ФОНА ПРИ ПОСТРОЕНИИ КАЛИБРОВОЧНЫХ КРИВЫХ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА С СИСТЕМОЙ РЕГИСТРАЦИИ НА ЛИНЕЙНЫХ ПРИБОРАХ С ЗАРЯДОВОЙ СВЯЗЬЮ .....</b>	<b>51</b>
2.1 Получение основных соотношений .....	53
2.1.1 Точный учет фонового сигнала .....	53
2.1.2 Рекалибровка градуировочных кривых с учетом точного значения фона	56
2.2 Экспериментальная проверка полученных результатов и построение градуировочных кривых с учетом ФИП и без него.....	66
2.3 Выводы к главе 2.....	72

<b>ГЛАВА 3 КОРРЕКТИРОВКА ИНТЕНСИВНОСТИ ПРИ ИЗМЕРЕНИЯХ ВБЛИЗИ ВЕРХНЕЙ ГРАНИЦЫ ДИНАМИЧЕСКОГО ДИАПАЗОНА ПРИБОРОВ С ЗАРЯДОВОЙ СВЯЗЬЮ .....</b>	<b>74</b>
3.1 Вывод основных соотношений для корректировки интенсивности аналитической линии .....	76
3.2 Алгоритм использования разработанной математической модели для модификации программного обеспечения эмиссионного спектрометра.....	83
3.3 Обсуждение полученных результатов .....	84
3.4 Выводы к главе 3 .....	94
<b>ГЛАВА 4 УЧЕТ ВЛИЯНИЙ «ТРЕТЬИХ» ЭЛЕМЕНТОВ НА ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНЫХ КРИВЫХ В ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ. НЕЛИНЕЙНАЯ ТЕОРИЯ .....</b>	<b>95</b>
4.1 Вывод основных соотношений.....	98
4.2 Проверка разработанной теории на модельной задаче, апробация его применимости для анализа сталей и сравнение с результатами эмпирической теории .....	106
4.3 Выводы к главе 4.....	113
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>114</b>
<b>СПИСОК ТЕРМИНОВ .....</b>	<b>116</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>117</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А Краткие технические характеристики эмиссионного спектрометра «СПАС-02».....</b>	<b>145</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б Краткие технические характеристики эмиссионного спектрометра «СПАС-05».....</b>	<b>147</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В Проверка предположения о неизменности формы калибровочной кривой .....</b>	<b>151</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Г Традиционный метод учета влияния «третьих» элементов .....</b>	<b>153</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Д Решение модельной задачи для трех влияющих элементов .....</b>	<b>156</b>

<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Е Алгоритм построения градуировочных кривых с учетом разработанной нелинейной теории.....</b>	<b>158</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Ж Патент .....</b>	<b>159</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ И Акт о внедрении .....</b>	<b>160</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы исследования**

Точное знание состава вещества необходимо во многих областях промышленности, в том числе на предприятиях минерально-сырьевого комплекса при добыче сырья, на металлургическом производстве при контроле качества выпускаемой продукции, в геологии. Химические методы анализа не дают полную картину и не относятся к числу экспрессных методов; на практике повсеместно используются физические и физико-химические методы, наиболее распространенный из которых – спектральный анализ, основанный на изучении спектров, получаемых при воздействии на вещество, и, в частности, атомный эмиссионный анализ с применением различных типов плазмы. В качестве приемников излучения в таких спектрометрах часто используются регистрирующие элементы на основе приборов с зарядовой связью (ПЗС).

Таким образом, тема диссертации относится к числу актуальных проблем научных исследований по приоритетным направлениям развития науки.

Диссертационная работа выполнена в рамках тематики научных исследований кафедры общей и технической физики Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II «Композиционные наноструктуры для плазменной энергетики и нанодиагностики» (грант Российского научного фонда, проект № 21-19-00139, 2021-2023 гг.).

### **Степень разработанности темы исследования**

В эмиссионном спектральном анализе при определении состава многоэлементных веществ, с изменением концентрации примесных элементов на порядки величины, возникает ряд проблем, таких как корректный «учет влияния третьих элементов», точный учет фонового излучения плазмы, ограниченность динамического диапазона регистрирующих элементов на основе приборов с зарядовой связью.

Для каждого конкретного спектрометра необходимо произвести градуировку по комплекту стандартных образцов (СО). Полученный градуировочный график есть зависимость концентрации определяемого

элемента от интенсивности его аналитической спектральной линии. Эти графики строятся для каждого элемента отдельно и представляют собой кривые, как правило, аппроксимируемые полиномом некоторой степени (обычно не более четвертой). При исследовании пробы неизвестного состава (но того же типа вещества) по измеренной интенсивности аналитической линии с использованием градуировочного графика определяют концентрацию примесного элемента, а результаты анализа зачастую зависят от содержания в этом образце других элементов. Для точного количественного анализа и выбора соответствующей аналитической методики желательно знать марку анализируемого сплава. Для сплавов различного типа (даже на одной основе) при количественном анализе необходимо применять различные условия – параметры источника возбуждения спектра и системы регистрации, методики пробоподготовки, набор аналитических линий и линий сравнения. (Рудневский Н.К., Хохлов В.В., Грибов Л.А., Зимин А.М., Зайдель А.Н., Плинер Ю.Л., Пупышев А.А. и др.).

В большинстве существующих программ для атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭСА) используются простейшие модели обработки данных (Налимов В.В., Барсуков В.И., Буравлев Ю.М. и др.), при этом градуировочные зависимости не ориентированы на многомерность, а показатели качества заменяются коэффициентом корреляции. Однако, в ряде работ показано, что для методик с широким диапазоном определяемых концентраций эта оценка не работает (Большаков А.А., Клименко Г.К., Васильева И.Е., Шабанова Е.В.).

Разработка способов и численных моделей построения, так называемых, «глобальных методик», в которых по единым градуировочным графикам можно определять содержание примесных и легирующих элементов в сплавах на одной основе, является важной научно-технической задачей.

В диссертации разработаны и успешно апробированы на серийно выпускаемых отечественных эмиссионных спектрометрах 1) метод нелинейного учета влияния третьих элементов из первых принципов,

который применим к любым типам веществ; 2) новая методика учета влияния фонового излучения плазмы; 3) математический метод расширения динамического диапазона регистрирующих ПЗС-элементов, основанный на использовании ранее не востребованной информации об интенсивностях аналитических линий, получаемой в процессе измерения.

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 2.2.8 «Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды» по пунктам: п.4 «Разработка методического, математического, программного, технического, приборного обеспечения для систем технического контроля и диагностирования материалов, изделий, веществ и природной среды, экологического мониторинга природных и техногенных объектов, способствующих увеличению эксплуатационного ресурса изделий и повышению экологической безопасности окружающей среды» и п. 6 «Разработка математических моделей, алгоритмического и программно-технического обеспечения обработки результатов регистрации сигналов в приборах и средствах контроля и диагностики с целью автоматизации контроля и диагностики, подготовки их для внедрения в цифровые информационные технологии».

**Объектом исследования** являются системы регистрации и обработки информации приборов атомного эмиссионного спектрального анализа с искровым и дуговым возбуждением спектра и фотоприемниками на основе ПЗС.

**Предмет исследования** – процессы формирования и регистрации аналитических сигналов, а также алгоритмы их обработки в приборах атомно-эмиссионной спектрометрии.

**Цель работы** – разработка новых математических алгоритмов обработки эмиссионных спектров многокомпонентных веществ для улучшения метрологических характеристик спектральных приборов за счет уменьшения случайных и систематических ошибок измерений.

**Идея работы** – выбор оптимальных способов математической обработки первичной информации системы регистрации эмиссионных спектрометров на основе ПЗС при определении концентраций примесных и легирующих элементов для последующего использования этих способов в работе программного обеспечения приборов данного типа.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения следующих **задач**:

1. Корректный учет величины фонового излучения плазмы на длинах волн аналитических линий определяемых элементов.

2. Использование массивов данных покадровой съемки интенсивностей аналитических линий (вблизи верхнего предела ПЗС) для определения истинных значений этих интенсивностей.

3. Выявление влияния примесных и легирующих элементов на определение элементного состава веществ при исследовании эмиссионных спектров на основе анализа физико-химических процессов на поверхности пробы и в плазме.

4. Использование современных математических и статистических методов обработки информации для разработки новых методик определения элементного состава веществ.

**Новые научные результаты:**

1. Впервые получен алгоритм точного учета фонового излучения плазмы в месте расположения аналитических линий, который позволяет: существенно уменьшить СКО при определении низких содержаний примесей в пробах; при заводской калибровке серийно производимого прибора использовать не несколько десятков СО, а максимум два.

2. Новый способ заводской калибровки спектрометров отличающийся тем, что впервые учтены нелинейные физические эффекты (диффузия в твердой и жидкой фазе образца, изменение работы выхода атомов определяемого элемента из образца и температуры электродов, изменение температуры плазмы, коэффициентов диффузии атомов в плазме и др.), влияющие на

регистрируемую интенсивность аналитической линии определяемого элемента и на достоверность проводимых исследований.

3. Разработана новая информационная модель связи регистрируемых сигналов эмиссионного спектрального анализа с параметрами процессов и явлений, происходящих непосредственно при воздействии на исследуемый образец в рабочих условиях прибора.

4. Предложен новый математический алгоритм, в основе которого лежит нелинейная зависимость величины соответствующей поправки к концентрации определяемого элемента в пробе от интенсивности его спектральной линии. В отличие от существующих методов, разработанный алгоритм базируется на современных способах обработки информации и физических моделях.

5. Созданы новые методики построения единых градуировочных кривых для определения элементного состава веществ с различными физико-химическими свойствами. Разработанные методики обеспечивают проведение элементного анализа с точностью и чувствительностью, удовлетворяющими и превосходящими современные стандарты.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Созданные и обоснованные с использованием средств фундаментальной физики информационные модели позволят резко снизить количество используемых СО, увеличить чувствительность методов атомно-эмиссионной спектроскопии, а также сходимость результатов измерений. Разработанные методики обработки спектральной информации, полученной при эмиссионном определении состава сплавов, горных пород, руд, почв и осадков, позволят:

- улучшить аналитические возможности приборов атомного эмиссионного анализа;

- улучшить эксплуатационные свойства приборов атомного эмиссионного анализа за счет сокращения времени анализа, упрощения процедуры юстировки, снижения энергопотребления.

2. Получен патент № 2790797 от 28.02.2023 г. «Способ измерения параметров спектральных линий при определении содержания примесей в металлах и сплавах» (дата приоритета 26.05.2022 г.) (Приложение Ж).

3. Результаты исследования внедрены в ООО «ИВС», что подтверждается соответствующим актом о внедрении от 25.06.2024 г. (Приложение И).

**Методология и методы исследования.** Проведение исследований осуществлялось в соответствии с системным подходом, математическим и имитационным моделированием процессов взаимодействия плазмы с металлами и сплавами, происходящих в рабочей камере атомно-эмиссионного спектрометра и регистрируемых при помощи ПЗС-элементов.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Существенное снижение среднеквадратичного отклонения до 10 раз при определении низких концентраций примесей и уменьшение предела обнаружения (ПО) примесного элемента в пробе до нескольких раз могут быть достигнуты применением разработанного метода учета фонового излучения плазмы (ФИП), основанного на равенстве интенсивности аналитической линии элемента нулю за вычетом интенсивности ФИП при нулевой концентрации элемента в пробе.

2. Расширение динамического диапазона применяемых ПЗС-приемников до 1,5 раз может быть обеспечено применением корректировки интенсивности, основанной на численном решении системы алгебраических уравнений, связывающих параметры полного массива интенсивностей излучаемых аналитических линий с параметрами массива измеряемых интенсивностей.

3. Повышение чувствительности до 10 раз и снижение систематических ошибок измерений методом атомно-эмиссионной спектроскопии до 3 раз возможно за счет применения предложенной нелинейной теории учета влияния «третьих» элементов и созданного на ее основе математического

алгоритма оптимизации программного обеспечения атомно-эмиссионных спектрометров.

Конкретные значения улучшения качества измерений концентраций примесных и легирующих элементов в Положениях 1-3 зависят от типа анализируемого вещества и определяемых элементов.

**Степень достоверности результатов исследования.** Защищаемые положения, выводы и рекомендации, разработанные в диссертации, соответствуют классическим положениям приборостроения, физики плазмы и основам математического моделирования. При выполнении лабораторных исследований использовалось современное сертифицированное оборудование. Лабораторные исследования проведены в достаточном объеме. Результаты применения разработанных физических моделей и математических методов хорошо согласуются с полученными экспериментальными результатами.

**Апробация результатов.** Основные положения и результаты работы докладывались на 10 семинарах и конференциях, в том числе: Международной научно-технической конференции «Электротехнические комплексы и системы (UralCon 2023)» (2023 г.), г. Магнитогорск; Международном семинаре «Нанопизика и наноматериалы» (2023 г.), г. Санкт-Петербург; IV Международной конференции «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур» (2023 г.), г. Казань.

**Личный вклад автора** заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе зарубежной и отечественной научной литературы по теме исследования. Все основные результаты диссертации получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии.

**Публикации.** Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 8 печатных работах (пункты списка литературы 125, 197, 202, 203, 204, 205, 206, 217), в том числе в 3 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень

ВАК), в 5 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен 1 патент.

**Структура работы.** Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 232 наименования и 8 Приложений. Диссертация изложена на 161 странице машинописного текста, содержит 37 рисунков и 2 таблицы.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю профессору, д.ф.-м.н. А.С.-У. Мустафаеву за неоценимый опыт, переданный в процессе исследования, важные консультации, чуткое руководство. Также за оказанную всестороннюю поддержку и своевременные ценные замечания выражается благодарность профессору кафедры оптики Санкт-Петербургского государственного университета, д.ф.-м.н. В.С. Сухомлинову. Особая признательность выражается руководству Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II в лице Ректора профессора, д.т.н. В.С. Литвиненко и заместителя ректора – первого проректора профессора, д.э.н. Н.В. Пашкевич за создание необходимых условий для работы над диссертацией.

## **ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ**

АЭСА является одним из наиболее распространенных способов определения элементного состава веществ, который в значительной степени определяет физико-химические, а значит, и эксплуатационные свойства материалов [5, 32, 46, 48, 49]. Развитие спектрального анализа вообще и, в частности, развитие атомного эмиссионного анализа, неразрывно связано с развитием оптики, оптических методов, исследованиями электричества и магнетизма, совершенствованием конструирования различных оптических и электрических приборов и устройств от эпохи Возрождения и до наших дней.

В условиях современной лаборатории, как передвижной, так и стационарной, АЭСА широко используется на всех этапах производства – на начальных этапах, при контроле технологических процессов, при контроле готовой продукции металлургического производства. Также АЭСА распространен в геологии, машиностроении, экологии и многих других областях, требующих экспрессного определения состава вещества. Метод позволяет производить одновременное определение большого количества элементов в веществах и материалах и является наиболее информативным и оперативным. В последние десятилетия в составе установок присутствуют современные источники возбуждения спектров, которые могут обеспечить высокую временную и пространственную стабильность плазмы, специализированное программное обеспечение для управления процессами запуска и обработки полученных спектров, линейные и матричные фотодетекторы [154, 158-160, 162, 164, 172].

Основной принцип АЭСА состоит в том, чтобы сначала тем или иным методом атомизировать анализируемое вещество, а затем перевести эти атомы (или ионы) в возбужденное состояние. Далее, измеряя интенсивности спектральных линий различных элементов, можно определить их концентрацию в анализируемом веществе. Как правило, с целью исключения

влияния нестабильности параметров систем спектрометра на результаты измерения, измеряется относительная интенсивность аналитической линии. То есть, ее определяют по отношению к интенсивности специально подобранной линии элемента, который составляет, так называемую, «основу» вещества (линии сравнения) [71, 177, 182, 209, 215, 228].

Для практической реализации АЭСА разработаны и серийно выпускаются различные типы эмиссионных спектрометров. Они отличаются по:

- типу, агрегатному состоянию и структуре веществ, для анализа которых они предназначены (газы, жидкости, твердая фаза);
- методу атомизации вещества (нагрев за счет плазмы, термический нагрев в графитовых кюветах, лазерная абляция);
- способу оптического возбуждения атомов анализируемого вещества (возбуждение атомов и ионов в плазме различного типа разрядов, селективное возбуждение источниками света);
- типу системы регистрации оптического излучения возбужденных атомов и (или) ионов анализируемого вещества (фотоэлектронные умножители, фотодиоды, приборы с зарядовой связью).

### **1.1 Современное состояние применяемых методов атомно-эмиссионной спектрометрии**

В настоящее время не существует альтернативы атомно-эмиссионным методам анализа элементного состава вещества. Основными преимуществами АЭСА являются:

- высокая чувствительность ( $10^{-5}$ - $10^{-7}$  %), что всегда выше чувствительности весового химического анализа;
- достаточно хорошая точность (3-5 %), которая при малых концентрациях превосходит точность химического анализа и лишь несколько ему уступает при больших;
- экспрессность – временные затраты начиная с момента получения пробы и до установления конечного результата в разы меньше, чем при других методах анализа;

- многокомпонентность – возможность одновременного определения более двух десятков элементов;
- использование малого количества пробы вещества – сотых долей грамма;
- универсальность – определение различных элементов в самых разнообразных природных и промышленных объектах;
- документальность – регистрация и длительное хранение с быстрым доступом к результатам исследования;
- также это единственно возможный способ изучения состава небесных тел и межзвездного вещества.

АЭСА основан на термическом возбуждении атомов или ионов, находящихся в паро- или газообразном состоянии, и представляет собой в случае регистрации спектров качественный анализ, а в случае установления зависимости интенсивности спектральной линии элемента в спектре плазмы источника возбуждения света, в которой находятся пары анализируемого образца, от концентрации элемента в образце – количественный. Условия анализа определяются многими факторами – характеристиками источника излучения, входного устройства, диспергирующей системы и устройства регистрации, в частности – параметрами генератора электрических разрядов, геометрией межэлектродного промежутка (МЭП), временем обжига и т.д. Спектральные приборы должны обеспечивать высокое качество изображения линий спектра, заданную точность показаний, надежность в эксплуатации, удобство в работе. Значение имеют также экономичность конструкции и ее технологичность. Некоторые типы атомно-эмиссионных спектрометров можно отнести к приборам для неразрушающего контроля, несмотря на оставляемые следы искровой эрозии. При проведении анализа проб в жидкой фазе исследуемая проба уничтожается и дальнейшее исследование будет невозможно.

В настоящее время для анализа используются установки исключительно с контролируемой атмосферой (МЭП заполнен аргоном, углекислым газом, смесью инертных газов с кислородом и т.п.), во

избежание ухудшения качества исследования и чувствительности анализа, например, наложения спектров на аналитические линии.

Принципиальная схема приборов АЭСА, как правило, одинакова и включает в себя типовые блоки (рисунок 1.1).

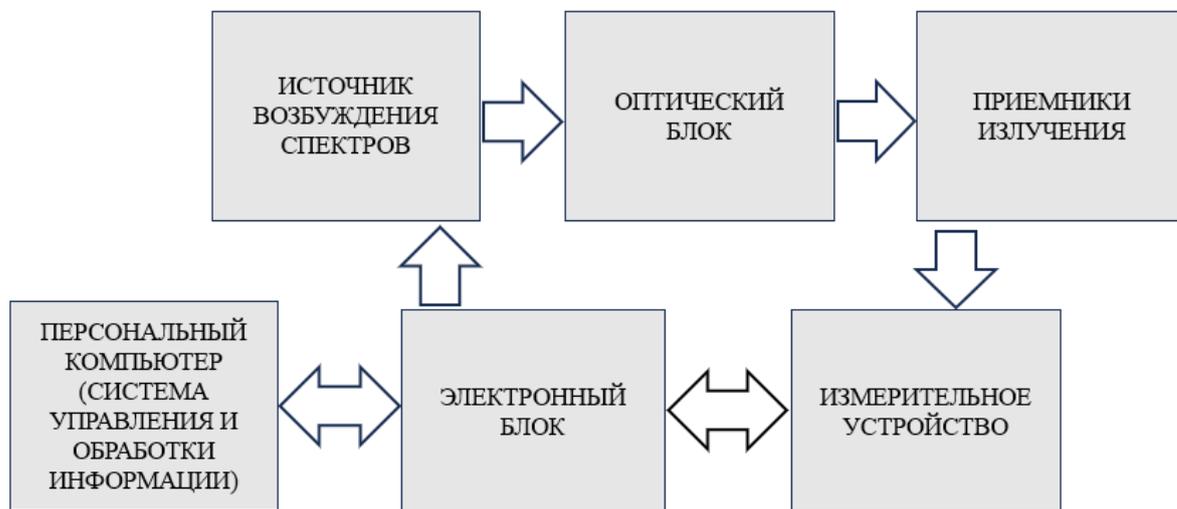


Рисунок 1.1 - Общая схема процесса анализа

Для получения спектров исследуемого вещества пробу (в растворе, твердом или порошкообразном состоянии) вводят в источник возбуждения спектров, происходит ее испарение, диссоциация молекул, термическое возбуждение атомов определяемого элемента, затем – разложение получаемого излучения в спектр. При этом излучает как нужный элемент, так и остальные компоненты пробы, то есть эмиссионный спектр пробы представляет собой суперпозицию характеристических спектров составляющих её атомов и сплошного излучения источника. Интенсивность характеристических спектров пропорциональна содержанию элемента в пробе. В качестве источника возбуждения традиционно используется дуговой или искровой разряд в газе. В настоящее время из трех существующих способов визуализации спектра наиболее широко применяется фотоэлектрический, притом чаще всего потребители выбирают стационарное и мобильное оборудование с системой регистрации, построенной на многоэлементных фотоприемниках с зарядовой связью. Оптический блок диспергирует по длинам волн необходимый для

исследования участок спектра, или выделяет отдельную спектральную линию. Измерение является косвенным, так как энергия световой волны преобразуется в электрический сигнал при помощи фотодетекторов. Поскольку электрический сигнал от фотоприемника весьма мал и может флуктуировать во времени, электронный блок управления усиливает аналитический сигнал (АС) и при необходимости для учета флуктуаций его интегрирует. При помощи фотоприемников проводится регистрация спектра, посредством используемого программного обеспечения – идентификация спектральных линий для установления элементного состава пробы, измерение интенсивностей аналитических линий элементов, выбор градуировочных зависимостей, нахождение содержания элементов. Соответственно, программное обеспечение обычно предоставляет возможность как вывести на экран сами спектры определяемых элементов, так и произвести статистическую обработку полученных результатов.

## **1.2 Способы постановки аналитических задач**

Особая роль в металлургии сталей и сплавов, а именно в повышении качества производимых легированных сталей, анализа строения стального слитка, принадлежит И.Н. Голикову и главному предприятию отрасли – Институту черной металлургии имени И.П. Бардина. Начиная с 1960-х годов XX века, с возникновением и развитием полупроводниковых, оптических и компьютерных технологий, дальнейшее технологическое развитие отрасли стало неразрывно связано с созданием и совершенствованием процедур аналитических методов и контроля качества получаемых результатов элементного анализа, математических моделей управления для планирования и постановки эксперимента. Колоссальный вклад внес в это направление советский ученый В.В. Налимов [77, 78]. Широкое применение получили метод наименьших квадратов (предложенный еще К. Гауссом), а также методы анализа данных У. Госсета (Стьюдента), метод главных компонент К. Пирсона, метод факторного анализа и метод максимума правдоподобия Р. Фишера [147, 148]. В последнем десятилетии XX в. широкое

распространение получил предлагаемый М.А. Шарафом [142], Д.Л. Массартом [193] и обладающий неоспоримыми достоинствами хемометрический подход, учитывающий именно математические методы обработки массивов данных [146, 155, 192]. Применительно к обработке спектральных данных вклад в его развитие внес Л.А. Грибов [40, 41], а также В. Дворкин [43], уточняющий метрологические аспекты и контроль качества исследования. В настоящее время все чаще для исследования нелинейных процессов и явлений применяются способы и алгоритмы когнитивных технологий, в России это направление в АЭСА развивают Е.В. Шабанова и И.А. Васильева [25-31, 196, 208, 209, 214].

Стандартная схема аналитического процесса изображена на рисунке 1.2 и включает в себя как постановку аналитической задачи, так и метод, методику, выполнение процедуры исследования, получение результатов и представление их в адекватном виде.

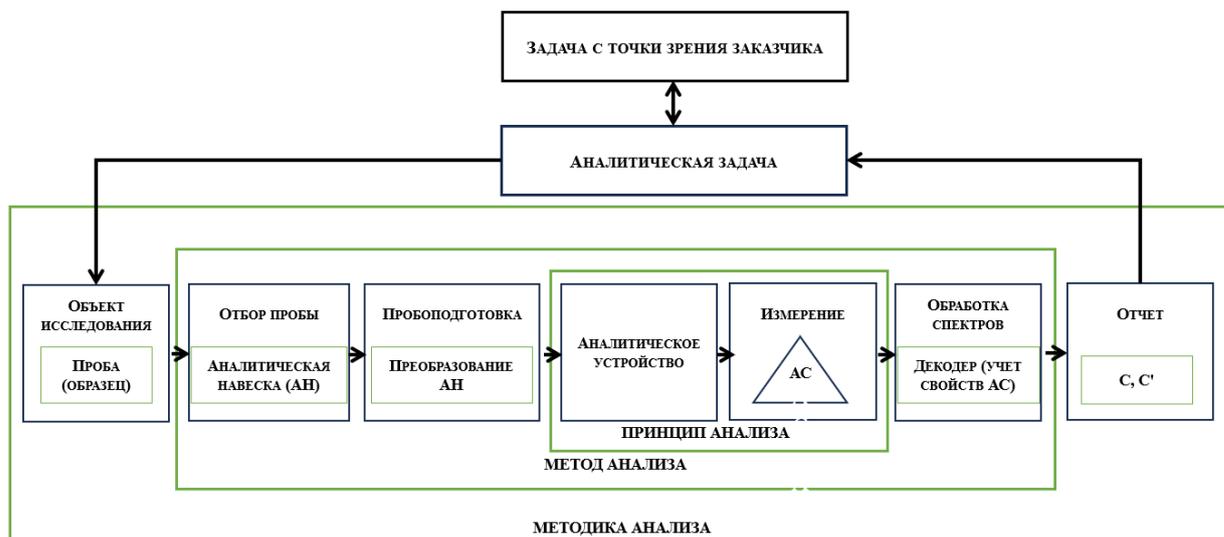


Рисунок 1.2 - Объединённая схема преобразования сигнала и передачи информации в аналитическом процессе. АУ – аналитическое устройство; АС – аналитический сигнал; С – содержание аналита в пробе (входной сигнал); С' – результат анализа (выходной результат) (подготовлена автором по материалам [139, 140, 141])

### 1.3 Пробоподготовка твердых образцов

Размер и масса пробы, также как и структура и свойства сплава (определяемые условиями кристаллизации) оказывают влияние на результаты

исследования. Требования к монолитным образцам устанавливают ГОСТ и ОСТ [38, 55, 61], а также ISO [180, 181]. На металлургическом производстве варианты пробоотбора определяет характер производства: проба в виде отливки из жидкого металла (в кокиль), отбор пробы от заготовок (прутков, штанг), исследование готовых деталей. Стоит отметить, что если условия подготовки пробы невоспроизводимы, например, нарушены правила нарезки образцов, внесены изменения в технологический процесс производства (иные условия кристаллизации или введения элементов для раскисления), это влечет за собой заметные систематические погрешности.

Для АЭСА разработаны различные варианты пробоподготовки образцов определённого типа и способы обработки результатов для идентификации и определения в них того или иного элемента. Для отбора проб различных марок стали существуют, помимо отливки в кокиль, специальные пробоотборники разных модификаций (погружные, для отбора из струи в процессе литья, всасывающие зонды). При этом условия отливки и охлаждения проб должны быть постоянны. Помимо этого, имеет существенное значение характер распределения элементов по сечению пробы. Исследования зависимости воспроизводимости результатов анализа стальных проб от их структуры, обусловленной технологией изготовления, были произведены Ю.М. Буравлевым [13, 14, 16-19], в ходе которых было выявлено, что наибольшей воспроизводимостью обладают отоженные пробы. В случае поступления в лабораторию пробы в виде стружки, проволоки, жести и т.п. производятся брикетирование под большим давлением или переплавка.

Помимо условий производства, рекомендуется избегать нагрева при отрезании пробы от заготовок во избежание образования достаточно заметных зон с разной структурой, и, как следствие, систематических ошибок. С поверхности металла при нагреве происходит удаление углерода, что искажает результаты. Наиболее актуальным при подготовке пробы является использование отрезного станка с дополнительной подшлифовкой

вращающимся диском с наждачной бумагой, а также применение охлаждения во избежание изменения структуры и состава образцов (окисление, трещины и т.п.). Подшлифовка облегчает возникновение первичного искрового разряда на шероховатой поверхности образца, в отличие от полировки.

#### **1.4 Процессы, протекающие при воздействии на металлы и сплавы дуговых и искровых разрядов**

Дуговые и искровые разряды, применяемые в атомной эмиссионной спектроскопии, относятся к концентрированным потокам энергии длительного действия. Параметры применяемого источника (его тип, длительность воздействия и др.) определяют изменения состава, структуры, свойств материала в зоне воздействия [203]. Под воздействием разрядов в поверхностном слое металла происходят диффузионные явления (структурные и фазовые преобразования, перемещение элементов), взаимодействие с газами МЭП (азот, кислород), а также электрическая эрозия (рисунки 1.3, 1.4). На поступление материала пробы в излучающее облако влияет ряд процессов [47, 148, 152, 191, 200].

Под воздействием тепловых процессов на электродах, энергетических процессов в канале и на поверхности электродов, гидродинамических процессов в МЭП, термомеханических процессов в электродах возникающая электрическая эрозия претерпевает три фазы – выделение энергии в канале разряда, передачу этой энергии поверхности электродов, реализацию этой энергии для разрушения кристаллической решетки металла, удаление продуктов эрозии из зоны разряда. При этом величина электронной и ионной компонент существенна.

Передача энергии происходит в процессе:

- электронной бомбардировки анода;
- ионной бомбардировки катода;
- газокинетической (термической) бомбардировки частицами газа в канале разряда;

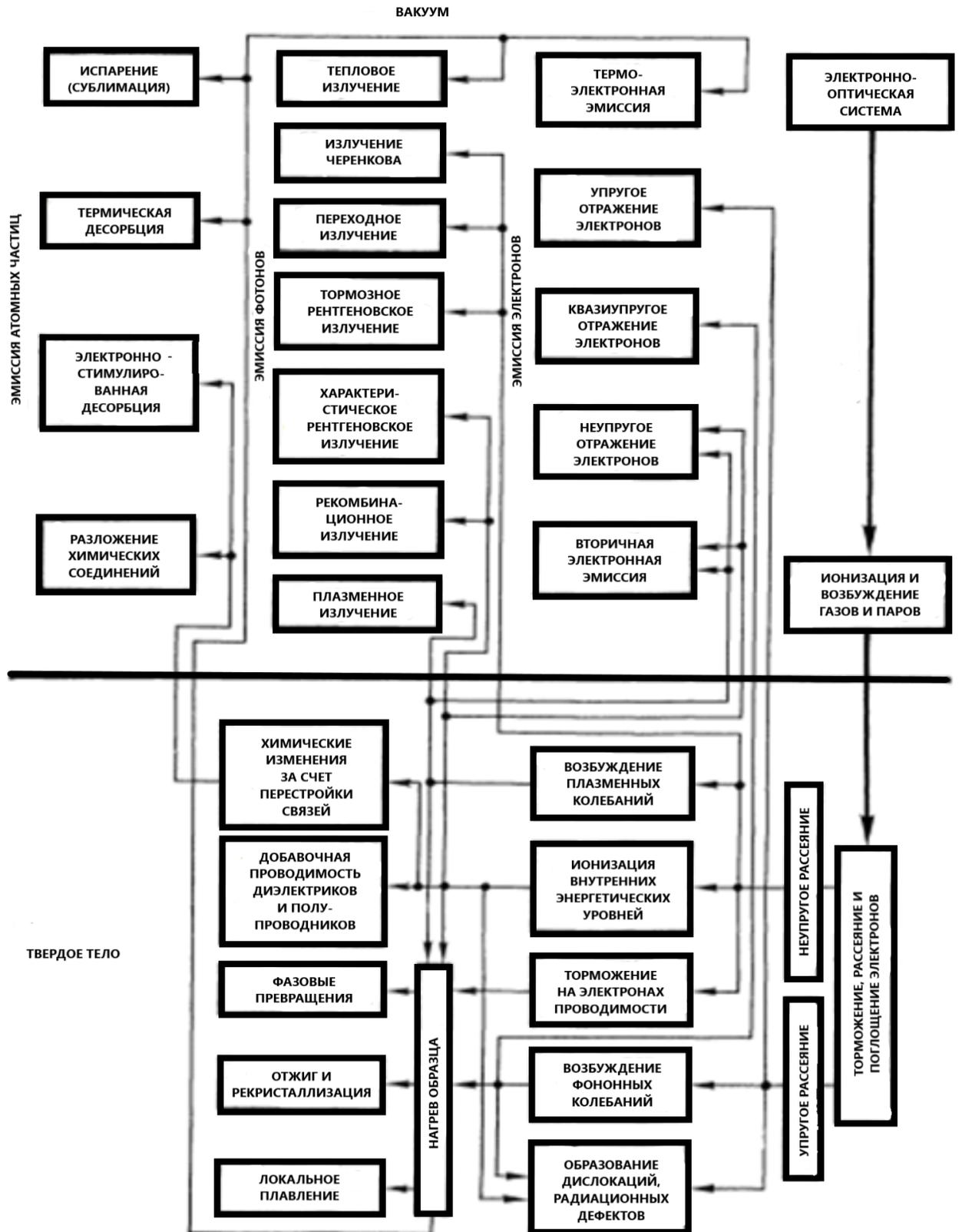


Рисунок 1.3 - Основные процессы, происходящие при взаимодействии ускоренных электронов с твердым телом [1]

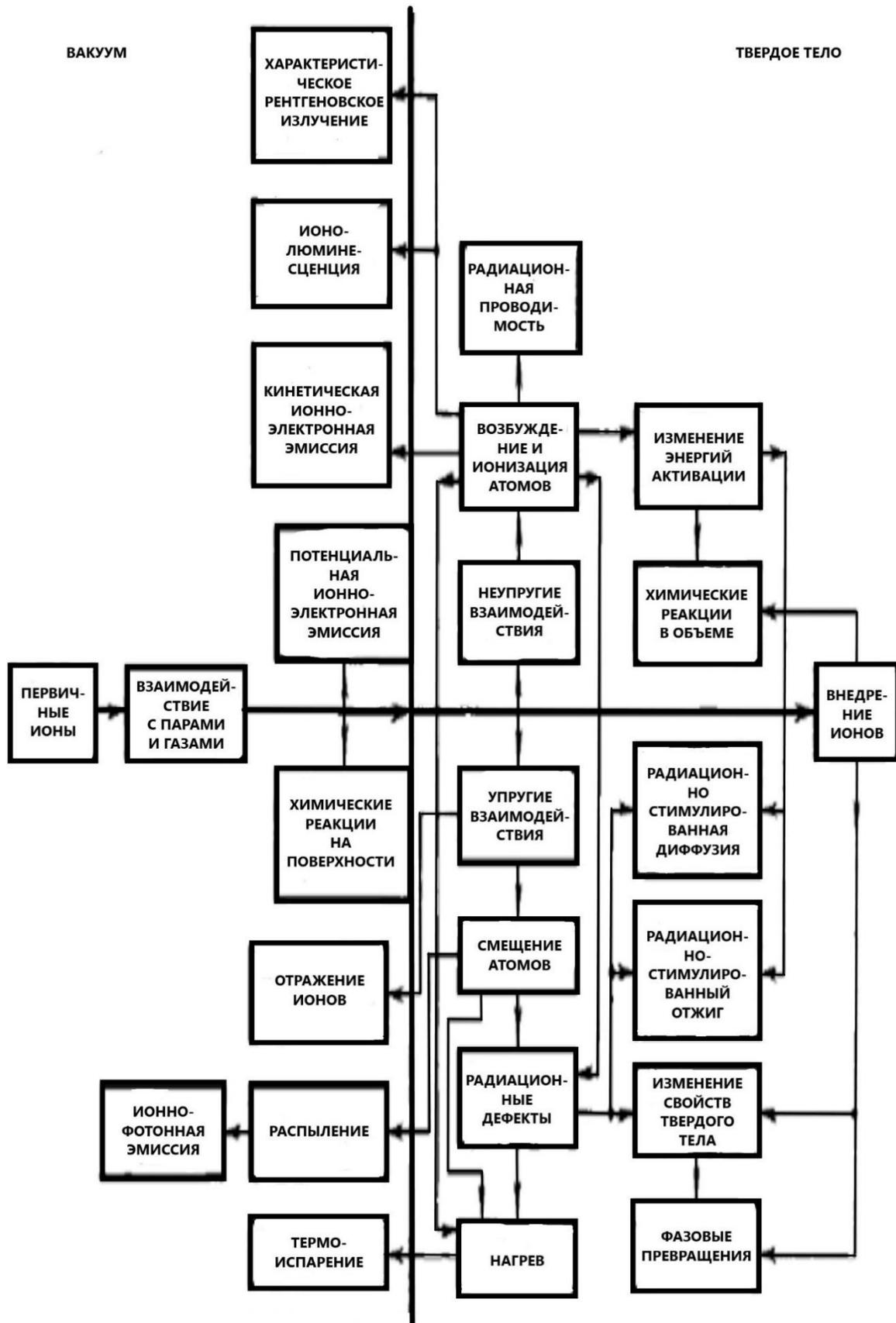


Рисунок 1.4 - Основные процессы, происходящие при взаимодействии ускоренных ионов с твердым телом [1]

- излучения столба разряда;
- торможения факелов паров, возникающих на противоположном электроде.

При обработке в воздушной атмосфере с применением традиционных источников структура и состав металла в зоне обработки были подвержены значительным изменениям вследствие азотирования и оксидирования, однако при использовании в качестве источника высоковольтной искры в атмосфере аргона, когда проба применяется в качестве катода, существенное развитие получают процессы ионной бомбардировки и распределение элементов в поверхностных слоях пробы более однородно.

Например, в дуговом разряде в поверхностных слоях пробы под воздействием источника возбуждения протекают ряд процессов, в частности, диффузионные процессы:

- 1) Реактивная диффузия на поверхности пятна обыскривания (в т.ч. окисление).
- 2) Преобразование структуры поверхностных слоев под воздействием температуры от источника, активизированных атомов элементов МЭП (азотирование, образование твердых растворов, насыщение поверхностных слоев пробы атомами материала поверхностного электрода).
- 3) Перемещение атомов между поверхностными слоями вследствие перераспределения концентраций элементов во время обыскривания.

Процесс обыскривания представляет собой суммарное воздействие единичных разрядов, при этом вид рельефа образующейся зоны обыскривания зависит от состава обыскриваемого сплава (пилообразные микровыступы, конусы, пирамиды, усы и т.п.), при этом центральная часть пятна обыскривания тоже имеет различный вид. Это объясняется различной плотностью мощности теплового источника и теплофизическими свойствами материала, то есть условиями подвода и отвода тепла.

Поступление материала пробы в излучающее облако и протекающие в нем процессы связаны с преобразованиями структуры и состава сплавов и поверхностных слоев электродов.

Окислительные процессы на электродах играют существенную роль в определении значений концентраций элементов сплава. Присутствие в аргоне следовых концентраций кислорода может значительно снижать интенсивность спектра, нарушать градуировочные кривые и изменять ход кривых обыскривания. При анализе обычных сталей содержание кислорода в смеси с аргоном должно составлять не более 0,001-0,02 %, а при исследовании кремнесодержащих сталей – не более 0,0005 % [91, 184]. Возникающие оксидные пленки могут существенно воздействовать на характер электрического разряда и процессы поступления материала пробы, что, в свою очередь означает изменение условий возбуждения излучающего облака в плазме разряда. В данном случае обыскривание представляет собой два процесса: электрический пробой, который развивается через изолирующий слой и процесс электрической эрозии оксидных пленок и матрицы металла. Увеличение времени предварительного обыскривания значительно снижает систематические ошибки, возникающие под влиянием оксидных пленок. Введение водорода в состав атмосферы аргона препятствует образованию оксидных пленок.

Основными факторами, определяющими различие в поступлении материала пробы в МЭП материала из проб разного размера (массы и диаметра), являются вариации в электрической эрозии и скорости окисления, а также изменение температуропроводности и электрического сопротивления металлов и оксидов в зоне обыскривания. На различных стадиях обыскривания соотношение действия указанных факторов проявляется по-разному в зависимости от параметров источника, полярности пробы и подставного электрода.

Значительное повышение температуры в МЭП и на поверхности электродов под воздействием разряда создает благоприятные условия для

образования атомарного азота, взаимодействующего с поверхностью пробы. В зависимости от состава сплава и рабочих условий при обыскривании процессы азотирования протекают с различной интенсивностью, и наиболее интенсивны, если азот находится в атомарном состоянии непосредственно рядом с поверхностью сплава.

При решении вопроса о выборе контролируемой атмосферы с целью повышения чувствительности анализа определенного элемента следует учитывать как особенности условий его перехода в излучающее облако при данном источнике, так и изменение условий возбуждения в МЭП.

При обыскривании в атмосфере аргона преобразование структуры поверхностных слоев металла происходит за счет образования пересыщенных твердых растворов. Нейтральная атмосфера подавляет окислительные процессы и исключает проявление градиента концентраций в поверхностных слоях. Это способствует уменьшению влияния массы, структуры и «третьих» элементов. Также необходимо отметить, что в атмосфере аргона доступно определение большого количества элементов.

Структура сплавов определяется их химическим составом, термической обработкой и деформацией, характеризуется как величиной, формой и взаимным расположением отдельных кристаллических зерен, рельефом поверхности материала, так и кристаллографическими параметрами отдельной ячейки, ее формой, размерами, расположением размещенных в ней атомов [6, 70].

Структура сплавов оказывает влияние на смещение градуировочных кривых, изменение угла наклона, для образцов с различными видами обработки или технологии изготовления.

Легирующие элементы в стали могут находиться в свободном состоянии, в форме интерметаллических соединений с железом или между собой, в виде оксидов, сульфидов, других неметаллических включений, в карбидной фазе – как раствор в цементите или как самостоятельные соединения с углеродом (специальные карбиды), в форме раствора в железе [90].

Влияние различия в составе сплавов на результаты их анализа может быть подразделено на три вида:

- 1) влияние, связанное с наложением спектральных линий «третьих» элементов на линии анализируемых элементов или линии сравнения;
- 2) влияние «разбавления основы», обусловленное уменьшением содержания основного элемента сплава, за счет увеличения степени его легированности, приводящее к снижению интенсивности спектральных линий элемента сравнения;
- 3) влияние физико-химических процессов, приводящее к изменению структуры и состава металла в зоне обыскривания (обжига), а также иногда и условий возбуждения в излучающем облаке.

Влияние проявляется следующим образом [11].

1. Происходит смещение и изменение угла наклона градуировочных кривых для определения анализируемых элементов в соответствующих сплавах.
2. Влияние состава сказывается в разной степени при определении отдельных элементов.
3. Степень влияния некоторых элементов часто непропорциональна их концентрации. Направленность влияния, т.е. завышение или занижение концентраций определяемого элемента, зависит не только от индивидуальных особенностей влияющего элемента, но и от концентрации элемента, испытывающего влияние, о чем свидетельствуют факты пересечения соответствующих градуировочных кривых.
4. При повышении концентрации некоторых влияющих элементов, действующих раздельно в одном направлении, их совместное действие иногда может быть причиной изменения направления влияния на противоположное ожидаемому (что приводит к изменению структуры, и, соответственно, превалирующему влиянию структурного фактора).
5. Влияние какого-либо элемента на определение других зависит от структурного состояния сплавов.

6. Влияние отдельных элементов может проявляться даже тогда, когда они присутствуют в сплавах порядка тысячных и сотых долей процента, поскольку влияние элемента выражается через изменение структуры сплавов.

7. Существенное значение имеет форма, в которой влияющие элементы находятся в сплаве.

8. Тип источника возбуждения, его параметры (при искровом возбуждении), а также материал подставного электрода в значительной мере сказываются на степени влияния элементов.

9. Существенна зависимость влияния от продолжительности (времени) обжаривания.

10. Влияние элементов проявляется также в изменении интенсивности линии основного элемента сплава. Особенно сильно влияние элементов на изменение интенсивности линий основы проявляется при анализе сплавов цветных металлов.

11. Влияние элементов, приводя к изменению поступления материала пробы в излучающее облако, может являться причиной изменения условий возбуждения.

При рассмотрении специальных приемов можно выделить два основных направления подавления или уменьшения влияния элементов и структуры на результаты анализа сплавов. Это либо устранение возможных источников систематических ошибок перед анализом, либо создание способов подавления развития нежелательных процессов на электродах во время анализа. К приемам первого направления можно отнести методы анализа проб в растворах, плавления проб перед анализом, или их перевод соответствующей обработкой в однотипные соединения. Приемы второго направления включают в себя проведение анализа с контактно-электроискровым отбором пробы и др., в т.ч. анализ в атмосфере аргона и применение низковольтного импульсного источника возбуждения. Также можно уменьшить влияние состава, устраняя наложение на линию анализируемого элемента, например, изменяя условия анализа (сместив

временной промежуток регистрации спектров, или используя подставной электрод из материала основного элемента сплава и т.п.).

В [131] предложены и опробованы несколько вариантов математической модели влияния и математического аппарата, позволяющего вычислить величину влияния «третьих» элементов и количества стабилизаторов, сводящие влияние к пренебрежимо малой величине. Для расчетов необходимо располагать данными о расходе плазмообразующих веществ, температурах сопоставляемых плазм и о константах равновесия учитываемых реакций ионизации и диссоциации.

## **1.5 Влияние конструктивных особенностей спектральных оптических приборов**

Оборудование для АЭСА поставляется как в виде стационарных достаточно габаритных установок, так и в виде передвижных (в том числе мобильных) станций. В зависимости от поставленных задач, в комплектации прибора будут сформированы различные наборы систем и элементов, обеспечивающие его надежную и бесперебойную работу. Одним из таких ключевых узлов является источник возбуждения спектра. Для возникновения плазмы в МЭП в настоящее время применяются различные источники возбуждения [9, 10, 36, 50-52, 56, 64, 76, 113, 122]:

- стационарный разряд (дуга, тлеющий разряд, полый электрод);
- нестационарный разряд (искра, коронный разряд, лазер);
- временные источники тока/напряжения (индуктивно связанная плазма, микроволны).

В АЭСА массового применения наиболее часто используются дуговые и искровые источники возбуждения спектра.

### **1.5.1 Источники излучения: высоковольтная дуга и искра**

Для получения искрового разряда используется накопительный конденсатор определенной емкости. Воспламенение искры происходит при подаче импульса напряжения в несколько киловольт, устанавливается постоянное напряжение горения между пробой и электродом, в промежутке

между двумя искрами происходит заряд емкости. Продолжительность искры составляет несколько сотен микросекунд.

Возникновение *электрической дуги* происходит при первоначальном возбуждении искрового разряда, для возникновения которого на электроды подается напряжение до 40 кВ, что способствует повторению искрового разряда до 120 раз в секунду. При этом сила тока уменьшается с очень больших величин до величины порядка 1 А и менее. Дуга возникает при дальнейшем пропускании постоянного или переменного тока (1-30 А при напряжении 200 В) между двумя электродами. Данный вид разряда обладает высокой плотностью тока, высокой температурой, характеризуется повышенным давлением газа и низким падением напряжения на дуговом промежутке. Для достижения пробоя в воздушной атмосфере МЭП размером 1 см необходимо напряжение 30 эВ. Плазменный ствол дуги образуется между электродами, границы его четко очерчены, температура внутри составляет от 6 000 до 25 000 К, плотность тока в стволе от 100 до 1000 А/мм<sup>2</sup>. Фактически дуга состоит из трех частей – примыкающей к катоду области катодного напряжения, области анодного падения напряжения, примыкающей к аноду, и центральной части (притом размер первых двух областей, как правило, составляет порядка 1 микрона, а значения анодного и катодного падения напряжения порядка 10-20 В и практически не зависят от тока). На поверхности электродов вследствие нагрева образуются катодное и анодное пятна. Катодное свечение концентрируется в небольшом беспорядочно перемещающемся ярком пятне, раскаленная часть противоположного электрода образует анодное пятно. Поверхность катода при этом нагревается до достижения температуры кипения материала катода. В катодном механизме переноса тока значительную роль играет термоэлектронная эмиссия ([95, 98, 99] (рисунки 1.3, 1.4). Ускорение эмиттируемых электронов обеспечивает слой положительного объемного заряда, возникающий над катодным пятном, что способствует ударной ионизации атомов и молекул среды. В установившемся режиме горения дуги ионизационные и деионизационные процессы в ней находятся в равновесии.

Газ в МЭП высоко ионизован и находится в состоянии плазмы, которое поддерживается за счет выделяющейся теплоты. При использовании *дуги постоянного тока* пробу помещают в канал электрода (как правило, анода, так как его температура достаточно высока и подходит для испарения даже труднолетучих соединений) из спектрально чистого графита. Преобладает фракционное испарение, происходящее за счет теплообмена между материалом электрода и веществом.

В рабочем режиме, в зависимости от поставленной задачи, сила тока, питающего дугу, может быть изменена от единиц до десятков ампер. В дуге постоянного тока возможно испарение большого количества элементов (в том числе трудновозбудимых, за исключением инертных газов), это позволяет достичь крайне высокой чувствительности определения, при этом осуществляя достаточно хорошую воспроизводимость результатов измерений. Для стабилизации дуги и достижения лучших метрологических характеристик используются разные корректирующие приемы, такие как использование контролируемой атмосферы, применение магнитного поля, внесение спектроскопических буферов и добавок с целью изменения температуры и скорости испарения отдельных компонентов пробы, применение угольных электродов. Необходимо отметить, что при использовании дуги постоянного тока для ряда элементов абсолютные пределы обнаружения (ПО) составляют  $10^{-7}$ – $10^{-9}$ , однако погрешность определения при этом может достигать 20-30 %. Воспроизводимость результатов – 5-20 %, ( $s_f = 0,2-0,05$ ) [121, 127, 130].

*Дуговой разряд переменного тока*, в котором происходит изменение его направления, также широко применяется в качественном и количественном анализе. Частота изменения направления составляет 50 Гц. Условия этого разряда более стабильны, что обеспечивает более широкие ПО и лучшую воспроизводимость результатов по сравнению с использованием дуги постоянного тока. Температура электродов, соответственно и скорость поступления материала пробы в плазму, более низкая. В зависимости от полярности электрода преобладают различные механизмы поступления

материала пробы в столб дуги. При отрицательном заряде преобладают процессы электрической эрозии с выбрасыванием микроструй металла в МЭП, при положительном – термические процессы. С увеличением силы тока в дуге увеличивается температура, происходит усиление ионных линий спектра.

Вариант нестационарного дугового разряда – *высоковольтная искра*, возникающая при непродолжительном замыкании МЭП вследствие разряда конденсатора, и определяющаяся параметрами колебательного контура и МЭП (рисунок 1.5).

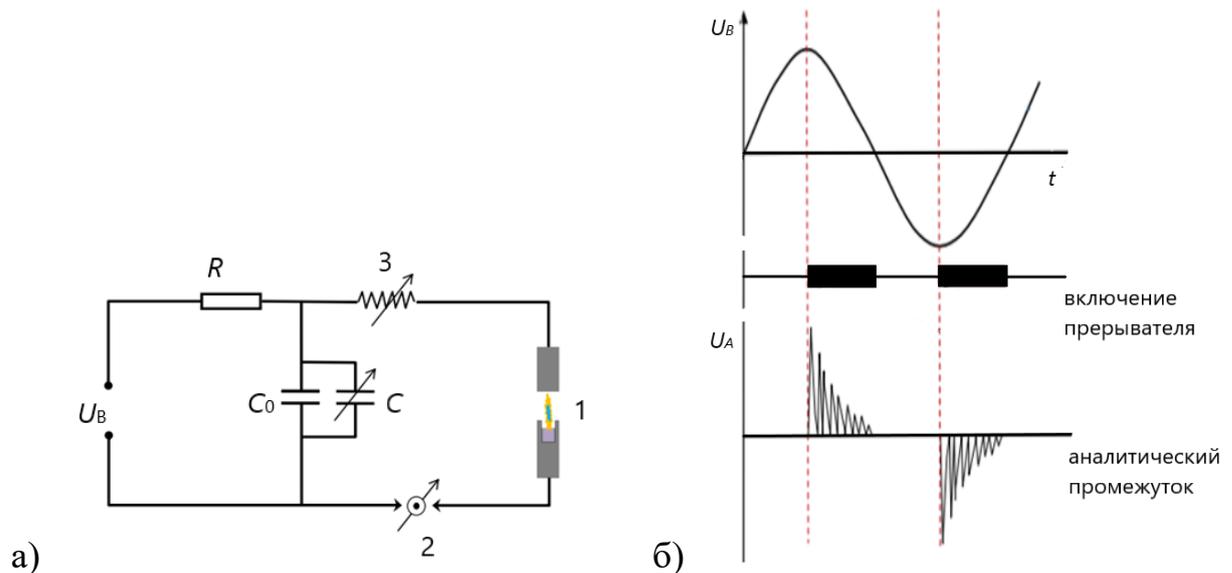


Рисунок 1.5 - а) Схема вторичного контура генератора высоковольтной конденсированной искры по Фейснеру (с вращающимся прерывателем цепи искры), в которой задается фаза пробоя: 1 – аналитический (искровой) промежуток, 2 – прерыватель, 3 – катушка индуктивности ( $L = 0 \dots 2$  мГн),  $U_B$  – напряжение во вторичном контуре (15 кВ),  $C_0 = 500$  пФ,  $C = 0 \dots 20\,000$  пФ; б) процесс изменения напряжения при работе искрового генератора:  $U_A$  – напряжение на аналитическом (искровом) промежутке,  $U_B$  – напряжение во вторичном контуре [111]

Силу тока регулируют при помощи индуктивности. Исследование проводится с использованием серии одинаковых искровых разрядов. Проба подается в МЭП на стадии пробоя. Стадию пробоя регулирует разрядный промежуток, это необходимо для стабилизации процесса разрядки (так как время пробоя перестает определяться состоянием МЭП) [15, 37, 138].

При искровом разряде преобладает процесс электрической эрозии, материал пробы поступает в разряд в виде парообразных струй, факелов.

Температура при этом значительно более высокая, чем при использовании дугового разряда, спектр при этом состоит из ионных линий.

С целью улучшения метрологических характеристик (поскольку излучение искры различно в разных фазах разряда и связано при этом с состоянием газа в искровом промежутке – его температурой и изменением состава) выбирается наиболее подходящий момент горения разряда. Как правило, искровой разряд используется для количественного анализа – определения средних концентраций вещества, а также трудно определяемых фосфора, углерода, серы, галогенов. Воспроизводимость результатов составляет около 1 % ( $s_r = 0,01$ ) [24, 62, 145]. При использовании искрового разряда исследуемые металлы и сплавы применяются в качестве электрода.

В конструкции искрового стола имеются световой канал и искровой штатив для размещения образца. По световому каналу полученный световой сигнал направляется в оптическую систему. Необходима откачка воздуха из камеры образца и дальнейшая продувка инертным газом, так как присутствие воздуха значительно ухудшает пятно обжигания (обжига) и ухудшает воспроизводимость результатов. Под воздействием разряда из образца вылетают частицы металла, которые должны быть своевременно удалены во избежание загрязнения камеры. Как правило, в качестве материалов искрового штатива и электрода используются, соответственно, износостойкая инструментальная сталь и вольфрам.

В МЭП с ростом температуры происходит возрастание интенсивности, которое прекращается по достижении достаточной степени ионизации. При более высоких температурах уменьшается число нейтральных излучающих частиц, что влияет на изменение интенсивности. Оптимальная температура (максимум интенсивности) различная для каждого элемента, также как и различно ее положение. Элементы с низкой энергией ионизации обладают наименьшей оптимальной температурой. При значениях, близких к оптимальной температуре, находятся минимальные значения ПО.

Ширина спектральной линии (рисунок 1.6) определяется как расстояние  $\delta\lambda$  ( $\delta\nu$ ) между точками контура спектральной линии, в которых интенсивность равна половине её максимального значения. На нее оказывают влияние естественная ширина, а также уширения, возникающие по причине эффекта Доплера и эффекта Лоренца.

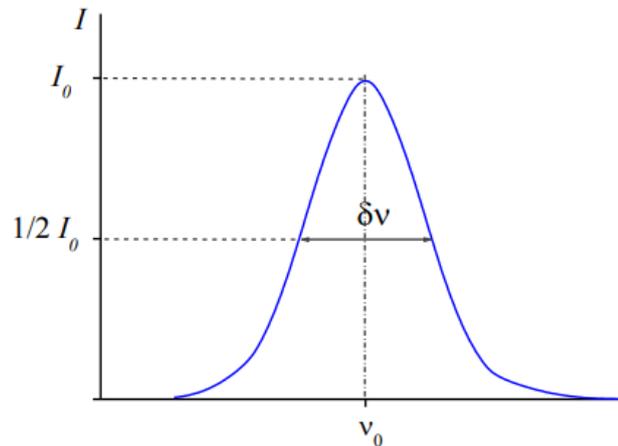


Рисунок 1.6 - Контур спектральной линии

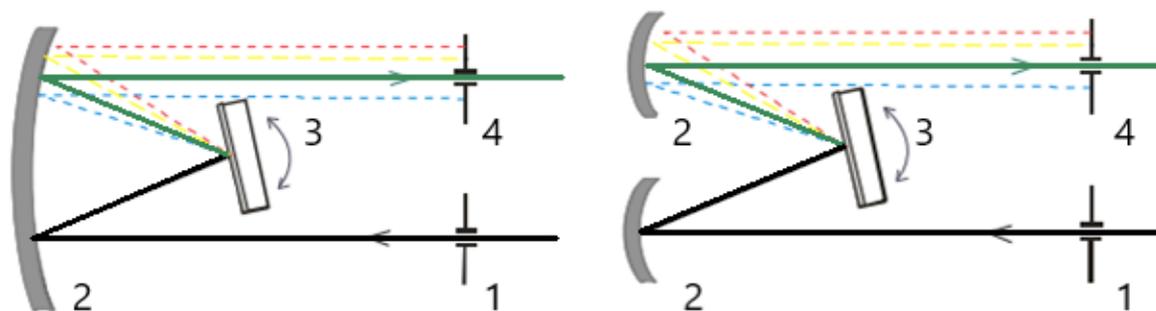
Поскольку температура полученной при использовании искрового разряда плазмы достигает более чем 10 000 К, происходит возбуждение большого количества атомов и ионов, и как следствие, возникновение их спектров, то есть наложение спектров мешающих элементов, высокий уровень ФИП [54, 59, 66, 133, 134, 218, 221]. Как следствие, одним из способов регулировки подобных наложений является использование так называемого «временного окна» искрового разряда для исключения негативных влияний и измерения в соответствующем канале фотоприемника.

### 1.5.2 Оптические схемы используемых приборов

Для разложения в спектр или выделения некоторого спектрального диапазона излучения, получаемого при помощи источника возбуждения спектра, в атомно-эмиссионной спектроскопии в настоящее время применяются разнообразные оптические системы, включающие в себя, соответственно, полихроматоры или монохроматоры [12, 63, 88, 93, 102, 116-118, 124, 215].

Наиболее популярны монохроматоры, собранные по схеме Эберта с одним вогнутым зеркалом и более компактные монохроматоры, собранные по схеме Черни-Тернера (с двумя вогнутыми зеркалами), изображенные на рисунке 1.7. Исследование определенного участка спектра производится поворотом диспергирующего элемента или специального зеркала.

В качестве диспергирующего элемента в настоящее время используются плоские (эшелле, эшеллет) и вогнутые дифракционные решётки, более универсальные в применении и лишенные недостатков ранее использовавшихся призм из различных оптических материалов. Коллиматорный и фокусирующий объективы монохроматора, как правило линзовые или зеркальные. Зеркальные объективы пригодны в более широком спектральном диапазоне и позволяют избегать перефокусировки на различных участках спектра.



а)

б)

Рисунок 1.7 - а) Монохроматор Эберта; б) Монохроматор Черни-Тернера. 1 – входная щель, 2 – сферические зеркала, 3 – дифракционная решетка, 4 – выходная щель

Конструкция полихроматора представляет собой монохроматор с входной щелью, фокусирующим элементом и диспергирующим устройством.

*Оптическая система.* В современной атомно-эмиссионной спектроскопии, как правило, используются схемы с решеткой Эшелле или с вогнутой решеткой и кругом Роуланда (рисунок 1.8), размещение ПЗС-приемников обусловлено оптической схемой прибора (линейно или по сектору круга).

*Спектральное разрешение* оптической системы, на которое влияют длина фокуса, количество штрихов дифракционной решетки, показатель линейной

дисперсии и качественно проведенная регулярная юстировка элементов оптической системы (позиционирование вплоть до микрометра), имеет важное значение для исследования. С развитием технологического прогресса и уменьшением габаритов приборов в настоящее время удается избегать ряда технических проблем, имевших место ранее, например, обеспечения механической стабильности системы, сложностей с вакуумированием/продувкой инертным газом крупногабаритной оптической камеры.

Современные спектрометры, как правило, обеспечивают долговременные стабильные значения, а их оптическая система термостабилизирована с точностью до десятых долей градуса, не зависит от окружающей температуры и давления воздуха, оптическая камера вакуумирована или продувается соответствующим инертным газом для того, чтобы позиции длин волн оставались независимыми от колебаний давления воздуха и состава газа. Используемые дифракционные решетки позволяют охватывать спектральную область 120-800 нм, количество штрихов 1200-3600 на 1 мм (чем выше количество штрихов на 1 мм, тем более ограничена используемая область длин волн). В стационарных системах используется фокальный радиус от 500 до 1000 мм. Благодаря этому в первом порядке достигаются показатели линейной дисперсии от 0,5 до 1 нм/мм. При ширине выходной щели в 15 мкм достигается спектральное разрешение порядка 7 пм.

### **1.5.3 Способы регистрации спектров**

Наиболее ранним способом регистрации спектра является регистрация на фотопластинке с соответствующей фотоэмульсией [76, 93, 175]. Это единственный способ, который допускает многолетнее хранение, повторное воспроизведение и анализ полученной информации даже спустя десятилетия, в настоящее время практически не применяется. Кроме того, регистрация при помощи фотоэмульсии, равно как и визуализация при помощи человеческого зрения, дает пространственное разрешение, которого лишены остальные применяемые методы. На практике это означает одновременный охват всего спектра излучения или соответственно только одного его участка.

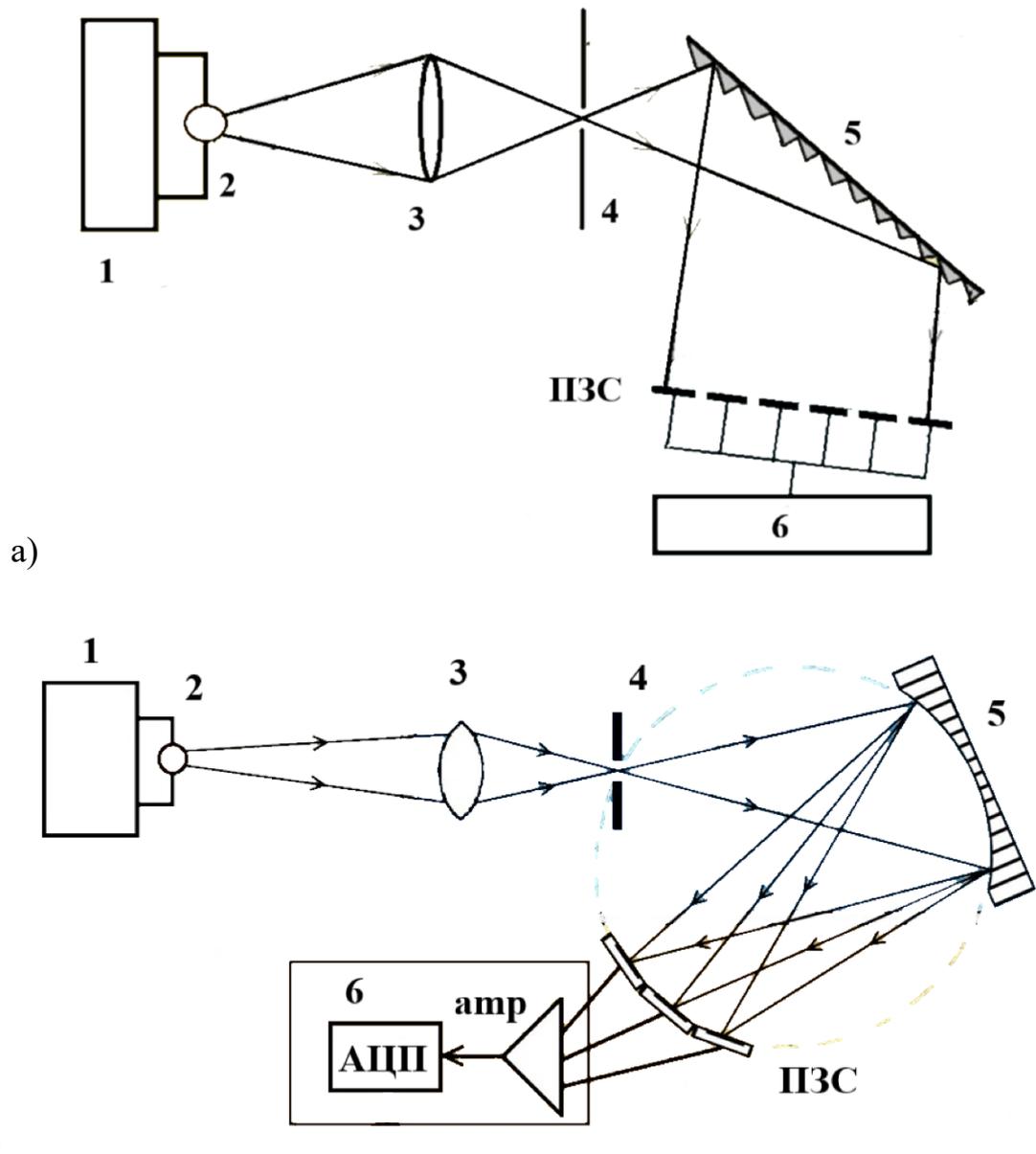


Рисунок 1.8 - Блоки спектрометра: а) конструкция с решеткой Эшелле, б) конструкция с кругом Роуланда: 1 – источник возбуждения спектров и система атомизации пробы, 2 – источник излучения; 3 – система освещения входной щели спектрометра, 4 - входная щель, 5 – система получения и фокусировки спектра; 6 – система регистрации, включающая преобразователь сигнала ПЗС

В таблице 1.1 представлены характеристики различных фотоприемников. Начиная с 1960-х годов получили распространение фотоэлектронные умножители (ФЭУ) с различными типами конструкций (для прямого или бокового потока излучения), обеспечивающие оптимальную чувствительность в различных областях длин волн, интегрирующие импульс с помощью конденсатора через заданное время: интегрированные импульсы считываются

как напряжение, которое пропорционально интенсивности света и соответственно концентрации исследуемого элемента [12, 124].

Таблица 1.1 - Характеристики приемников излучения [24, 48]

Приемник	Область спектральной чувствительности, нм	Время срабатывания, с	Чувствительность
Человеческий глаз	400-700	0,1	Умеренная
Фотоэмульсия (фотопластинка, фотопленка)	В зависимости от присутствия сенсibilизаторов и красителей, 250-530	Время выдержки устанавливается оператором	Повышение чувствительности за счет увеличения зерна эмульсии, в зависимости от выдержки, ухудшение качества изображения
Вакуумный фотоэлемент	190-1100 (в зависимости от катода)	$10^{-9}$	Высокая
Фотоэлектронный умножитель (ФЭУ)	105-1100 (в зависимости от катода)	$10^{-8}$	Очень высокая
Лавинный фотодиод	450-1200	$10^{-10}$	Умеренная
Фоторезистор (CdS)	400-800	0,1	Низкая
Кремниевый фотодиод	350 – 1200	$10^{-8}$	Высокая
Прибор с зарядовой связью (ПЗС)	<180-1000	$10^{-8}$	Очень высокая

Как правило, в оптической установке ФЭУ используется в комплекте со светофильтром, монохроматором, и для охвата большего участка спектра – в количестве нескольких штук. Существуют ФЭУ, применяющиеся для детектирования эмиссионных линий второго порядка. Сложность использования ФЭУ состоит в необходимости применения большого их количества для решения сложных задач, что несомненно влияет на габаритные размеры прибора. В зависимости от поставленной задачи, ФЭУ могут иметь различную чувствительность (подразумевается, что она должна быть достаточно высокая в равной степени ко всем частотам спектра), линейность (в соответствии с интенсивностью падающего на него излучения), время срабатывания (в соответствии с изменением интенсивности), и, конечно, стоимость. Но, тем не менее, в некоторых случаях их применение оправданно и в настоящее время.

Наибольшее распространение получили системы регистрации с твердотельными детекторами – линейные и матричные ПЗС, чему способствовало в том числе бурное развитие инфокоммуникационных технологий [44, 60, 69, 75, 116, 117, 144].

В процессе регистрации спектра можно одновременно зафиксировать распределение интенсивности во всем спектре излучения – длины волн, относительные интенсивности, форму спектральных линий, то есть фактически определить многокомпонентный состав пробы в одном цикле измерений. Такой вид регистрации достигается путем соответствующего размещения ПЗС-детекторов в схеме установки. Для целей атомно-эмиссионной спектроскопии применяются ПЗС-детекторы с определенным типом пиксела (размер 10 мкм x 1 мм), обеспечивающим, в отличие от стандартных с диапазоном 250-800 нм, спектральную чувствительность от 130 до 800 (1000) нм (регистрация спектров в области вакуумного ультрафиолета достигается за счет конструкции ПЗС – с обратной засветкой и с виртуальной фазой). Оптическая часть прибора состоит в данном случае из полихроматора и линейки (матрицы) ПЗС.

После экспозиции информация легко считывается с каждого пиксела и передается для обработки на персональный компьютер. Заряды перемещаются и считываются со всех пикселов последовательно. На рисунке 1.9 показано, каким образом происходит процесс регистрации. Количество зарядов пропорционально интенсивности падающего излучения. Последовательность П-образных импульсов поступает со считывающего устройства, и амплитуда каждого импульса пропорциональна заряду соответствующего пиксела.

Для исключения влияния шума применяется внутренний стандарт (так называемый канал сравнения) – одна или несколько линий эмиссионного спектра основного элемента сплава. Практически устранена проблема возникновения погрешностей измерений, связанных с самопроизвольным перетеканием зарядов между соседними пикселями.

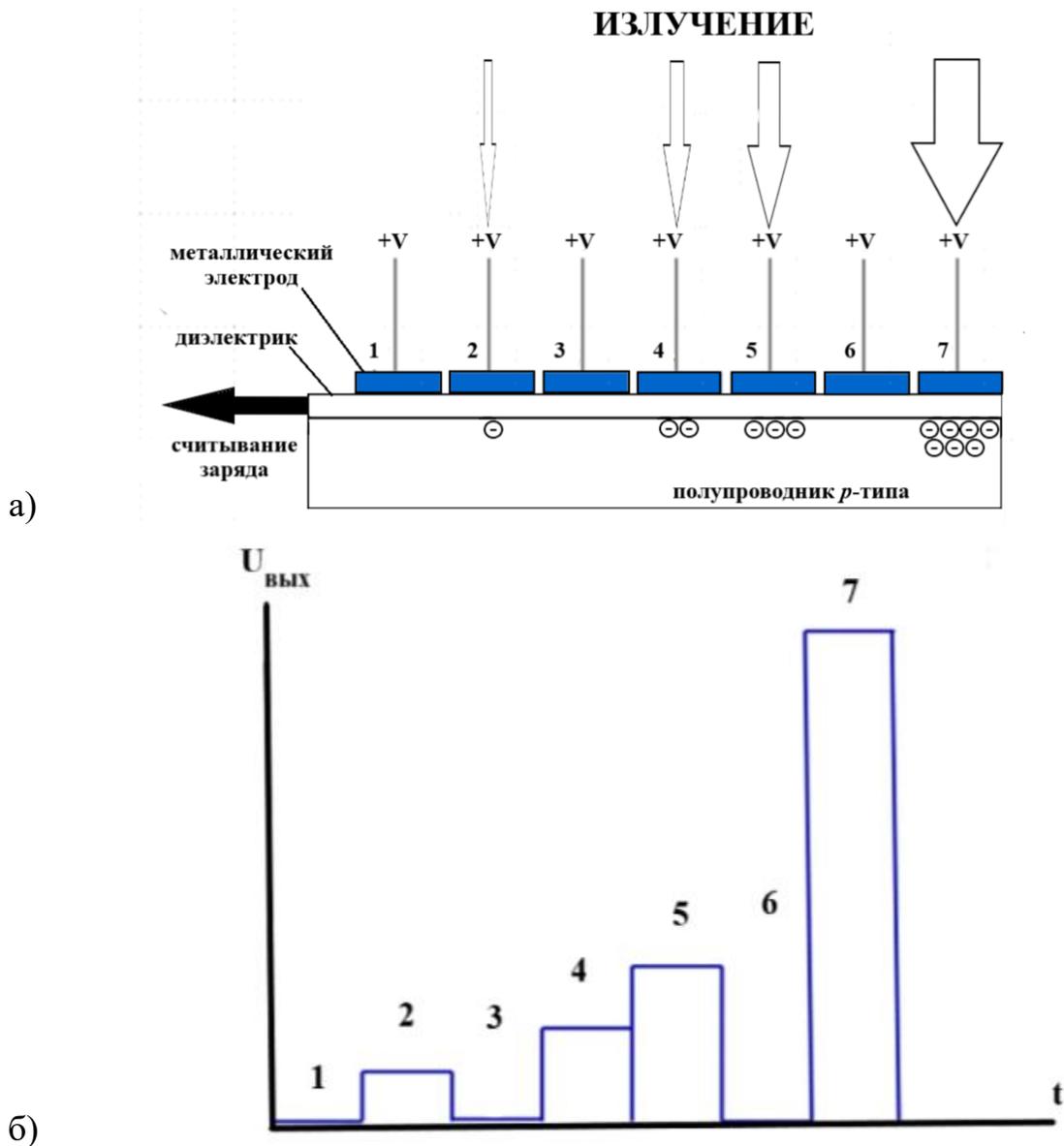


Рисунок 1.9 - а) Линейное устройство ПЗС. Связь зарядов с интегральной интенсивностью падающего излучения. Пиксели 2, 4, 5, 7 подвергались облучению. б) Формирование пакета выходных данных считывающим устройством линейки ПЗС (1-7 – номера пикселей линейки ПЗС). Подготовлено по [60]

## 1.6 Способы обработки спектральной информации

Объект исследования в АЭСА обладает своими специфическими особенностями, также существуют жесткие требования к достоверности полученных результатов. Помимо этого, как правило, исследуемые образцы обладают крайне разнообразным составом и свойствами. Не меньшую роль притом играет экономическая целесообразность, поскольку становится крайне необходимым исследовать огромное количество образцов на

содержание большого количества элементов в максимально сжатые сроки. Необходимо отметить, что из-за разнообразного состава образцов к ним применимы различные методики анализа, помехи притом будут различны и влияние различных компонентов пробы и условий исследования будет индивидуальным.

Развитие способов обработки спектральной информации представляет собой создание новых и усовершенствование имеющихся математических моделей управления, которые играют важную роль как в процедуре аналитического метода, так и в контроле качества результатов элементного анализа [4, 7, 8, 65, 87, 92, 103].

Общая схема преобразования сигнала и передачи информации (рисунок 1.10) является предельно детализированной. Первичный источник информации – аналитическая навеска, подготовленная специальным образом (в нашем случае твердая монолитная проба). Проба вводится в аналитическое устройство (АУ), регистрируется характеристический спектр излучения, АС представляется в виде пиков интенсивности на характеристических длинах волн элементов пробы и компонентов плазмы. Интенсивность АС представляет собой функцию позиции сигнала на определенной длине волны либо в определенный момент времени.

Результат измерения (АС) представляет собой входной элементный сигнал – количество определяемого элемента. Связь между входным и выходным сигналами однозначна, она описывается градуировочной зависимостью. Применяемые способы декодирования основаны на классической параметрической и непараметрической статистике, притом правильность и точность результатов анализа зависят от использованных процедур измерения и обработки АС.

Функция измеряемого АС (в виде зависимости от изменения длины волны, частоты, соотношения масса/заряд и т.д.) представляет собой одномерную аналитическую информацию. Двухмерная аналитическая информация может быть преобразована в трёхмерную при условии

проведения измерений в определенные промежутки времени. Многомерная информация в спектрофотометрии получается последовательным изменением каналов детектирования (при измерении одного, а затем другого анализа). Регистрация спектра при помощи ПЗС включает в себя также временные характеристики и в цифровом виде представляет собой сумму или среднее частей сигнала, которые были зарегистрированы в заданном временном интервале и при конкретной базовой экспозиции и может быть, соответственно, как интегральной, так и сцинтилляционной. В случае непрерывности входного сигнала регистрация интегрального и сцинтилляционного АС может производиться одновременно.

Возможность определения АС как на определенной длине волны, так и в конкретный промежуток времени позволяет выделить для исследования фрагменты, обладающие наибольшей информативностью. Это, соответственно, дает возможность улучшить точность результатов, равно как соотношение сигнал-шум, повысить разрешающую способность. Так и выходной сигнал может представлять собой как одномерную, так и многомерную (например, число одновременно определяемых элементов), величину. От одно-, двух- и многомерности АС зависит способ его декодирования.

На этапе производства в памяти прибора формируются массивы данных спектральных линий (т.н. линий сравнения) на основе различных справочных материалов, от печатных справочников до общедоступных электронных баз данных научно-исследовательских организаций [132, 198, 207], для моделирования эталонных спектров и последующего автоматического формирования гомологических пар (сравнения с результатами, полученными при измерении, а именно – с АС).

Современное программное обеспечение отвечает за кодирование информации, т.е. установление взаимно однозначного соответствия элементов одного набора элементам другого набора. На рисунке 1.10 представлена схема ввода и обработки информации.

На этапе предварительной обработки определяется полезный АС для улучшения градуировочной модели. Соотношение сигнал-шум представляет собой отношение средней величины полезного сигнала к стандартному отклонению сигнала.

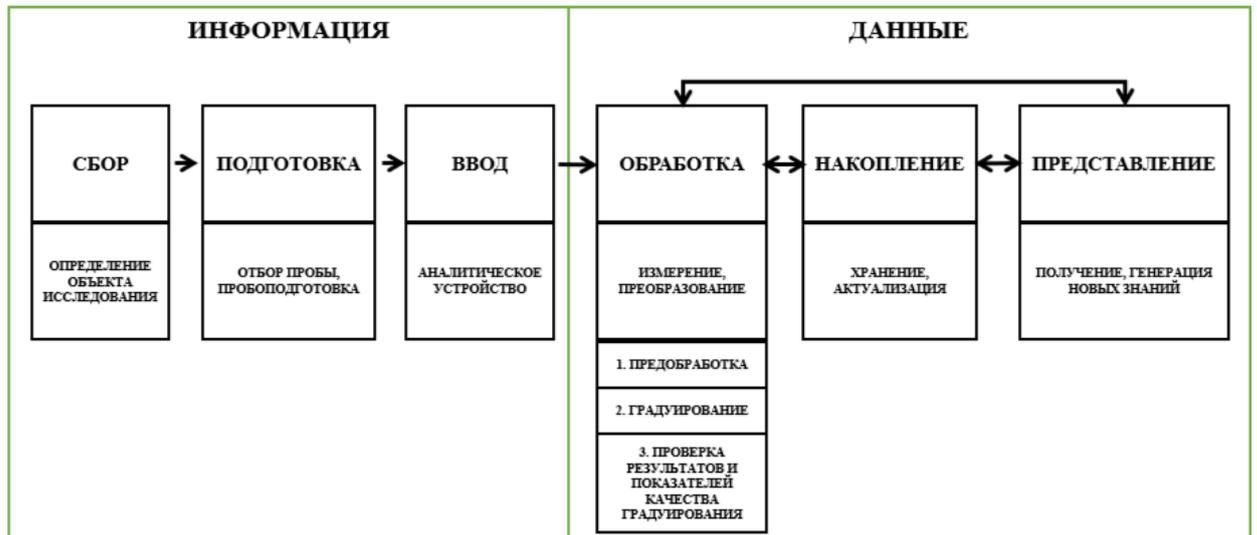


Рисунок 1.10 - Схема преобразования информации в данные. По материалам [140, 141]

Самый простой способ увеличения соотношения сигнал-шум – накопление сигнала (суммирование и усреднение результатов многократных измерений), также в настоящее время применяются более устойчивые по сравнению с аналоговыми цифровые фильтры, основанные на численных методах [4, 8, 29, 96, 97, 176].

Аналитические данные, полученные в ходе многоканальной регистрации, представляют собой набор данных в виде матрицы (1.1) с  $u$  числом элементов, определённых в  $j$  образцах:

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} \cdots & x_{1u} \\ x_{21} & x_{22} \cdots & x_{2u} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{j1} & x_{j2} \cdots & x_{ju} \end{bmatrix}. \quad (1.1)$$

В процессе обработки аналитических данных решаются следующие задачи:

- увеличение полезного сигнала по сравнению с шумами;
- выделение данных с целью подавления сигнала фона и улучшения разрешения пиков;

– объединение (интеграция) данных для нахождения площади пиков.

Использование соответствующего программного обеспечения позволяет выполнять математическую коррекцию фона и вычислять пиковые и интегральные аналитические параметры АС, как правило, в количестве двух-трёх десятков вариантов [2, 3, 20, 39, 42, 45, 57, 67, 72-74]. Однако зачастую на практике возникают перекрытия и спектральные помехи при наблюдении линий микроэлементов, как уже ранее упоминалось в п.1.5.2, из-за низкой разрешающей способности спектральной аппаратуры.

В 1990-2010 гг. применительно к градуировкам широкое распространение получили различные способы выделения наборов переменных: постепенное исключение, предварительный выбор, пошаговая регрессия, проекционные методы – анализ главных компонент, метод частных наименьших квадратов, метод сжатия по абсолютному наименьшему и оператору выбора, гребневая регрессия, генетические и вероятностные методы выбора оптимального набора переменных, методы анализа независимых компонентов (нахождение математических преобразований данных в линейные комбинации статистически независимых компонентов с минимальной потерей информации) [222-224, 226, 227, 229, 230]. Сложность обработки данных атомно-эмиссионной спектроскопии состоит в том, что невозможно проанализировать весь спектр, несмотря на возможность его полной визуализации, а только его отдельные фрагменты. Градуирование в атомно-эмиссионной спектроскопии обеспечивается при помощи комплектов государственных стандартных образцов или стандартных образцов предприятия, на практике это означает, что преобразование входного химического сигнала в выходной аналитический происходит по следующему закону (1.2):

$$I = F(C), \quad (1.2)$$

где  $I$  – измеряемый АС (его интенсивность),  $C$  – содержание элемента в пробе (концентрация), а  $F$  – передаточная функция.

Влияние разнообразных процессов, происходящих в аналитическом устройстве, закономерно приводит к помехам. Таким образом, сигнал  $I_{\text{истинный}}$  может быть принят за  $I_{\text{искажённый}}$ , и как следствие, содержание  $C_{\text{истинное}}$  будет  $C_{\text{искажённое}}$ . Связь между содержанием элемента и величиной АС носит сложный характер, и устанавливается опытным путем. Установлена зависимость интенсивности спектральной линии от количества определяемого элемента, выражаемая формулой (1.3):

$$I = \int_0^t J(t) dt = B\gamma\tau m(1 - \bar{x}) \exp\left(-\frac{E}{k\bar{T}}\right), \quad (1.3)$$

где  $B$  – константа, которая учитывает свойства элемента и спектральной линии;  $\gamma$  – коэффициент использования атомов элемента при образовании сигнала;  $\tau$  – среднее время нахождения атомов элемента в зоне образования сигнала;  $m$  – масса элемента в аналитической навеске;  $E$  – энергия возбуждения линии;  $x$  и  $T$  – средние эффективные значения степени ионизации атомов и температуры возбуждения;  $k$  – постоянная Больцмана. Необходимо отметить, что происходящие побочные процессы, зависящие от присутствия атомов других элементов, в этой формуле не учитываются и величины параметров  $\gamma$ ,  $\tau$ ,  $x$ ,  $T$  невозможно рассчитать оперативно, кроме того, величина погрешности (из-за применяемых в расчетах физических констант с погрешностью определения 30-50 %) составляет порядка 30-35 %, что характерно для полуколичественного анализа.

Были предприняты разработки термодинамической модели перехода от испарения многокомпонентных твердых веществ к составу плазмы [53, 58, 63, 88, 209], однако улучшения точности достичь не удалось. Также существуют работы по определению количества вещества с учетом теоретических спектров элементов и аппаратной функции прибора, что требует длительного времени обработки участка спектра для одного, максимум двух элементов и составление базы спектров для каждого прибора и каждого вещества.

Наиболее распространенной эмпирической формулой для декодирования в случае невозможности предсказания функции отклика является формула Ломакина-Шайбе (1.4):

$$I = aC^b, \quad (1.4)$$

где  $I$  – интенсивность спектральной линии,  $C$  – концентрация элемента,  $a$  и  $b$  – некоторые постоянные, которые зависят от свойств излучающих атомов и способа возбуждения спектра.

Линейная связь между переменными в интервале 1,5-2,5 порядка содержания определяемого элемента достигается путем логарифмирования (1.4). Полученные регрессионные зависимости, имеющие линейный и квадратичный вид, определяемый уравнениями (1.5) и (1.6), применяются как модели градуировочных графиков:

$$\lg AP = a_1 + a_2 \lg C, \quad (1.5)$$

$$\lg AP = a_1 + a_2 \lg C + a_3 \lg^2 C, \quad (1.6)$$

где  $\lg AP$  и  $\lg C$  – логарифмы аналитического параметра спектральной линии и массовой доли элемента соответственно,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  – коэффициенты, полученные при помощи метода наименьших квадратов [2, 8, 37, 41, 57, 92, 96, 103]. Одной из особенностей атомного эмиссионного анализа является индивидуальная градуировка для каждой аналитической линии, притом для группы линий элементов тангенсы углов наклона должны быть близки к единице. Формулу (1.5) принято использовать как стандартную модель соответствия ожидаемых спектральных данных и экспериментальных. Стандартная модель также предполагает выбор свойств ее параметров, а отклонения от нее объясняются, как правило, матричными влияниями [114, 115, 119, 120, 123]. Влияние неспектральных и спектральных помех, которое полностью не учитывается с помощью вычисления аналитических параметров, может существенно исказить линейность. Вариации состава образца приводят к изменениям температуры плазмы и, таким образом, значительно влияют на интенсивность сигнала. Эти изменения можно

корректировать градуировкой и тщательным составлением обучающей выборки из образцов, близких по составу к анализируемым материалам [129, 143].

Модели обработки данных, построенные по формулам (1.5) и (1.6), используются в преобладающем большинстве специализированного программного обеспечения иностранных и отечественных спектрометров. Важную роль при этом при предварительной обработке данных имеет опыт специалиста-аналитика. Градуировочные зависимости являются одномерными, вместо показателей качества используется коэффициент корреляции  $r^2$ .

С целью предсказания различных параметров, имеющих отношение к наборам многомерных данных, применяются модели многомерной градуировки [149, 151, 153, 161, 169, 195]. Как правило, это регрессионные методы (множественная линейная регрессия – метод наименьших квадратов, локально взвешенная регрессия, регрессия на главных компонентах, регрессия на проекции латентных структур с улучшенным алгоритмом нелинейного итерационного метода частных наименьших квадратов, гребневая регрессия, нейросетевой метод). Подобные модели крайне удобны для градуирования в случае, если зависимость интенсивности от концентрации является линейной. Применение нейросетей требует настройки в процессе градуирования методом обратного распространения ошибки. Первично создается линейная комбинация исходных переменных, впоследствии преобразующихся в нелинейные путём применения функций передачи. При этом наиболее трудной является интерпретация источников погрешностей результатов. Данные для модели градуирования представляются в виде матрицы  $X_{j \times u}$ , где  $j$  – образцы, измеренные на  $\Lambda$  длинах волн для  $u$  элементов. Каждый образец характеризуется величинами концентраций или другими характеристиками, которые вместе определяют  $u$ -вектор. Задача градуирования заключается в разработке модели  $y=f(X)$ , которая может использоваться для предсказания  $y$ -величин в новых неизвестных образцах. Нелинейные связи при этом можно разделить на

следующие группы: линейные; слабо нелинейные; строго нелинейные монотонные; немонотонные нелинейные; локально линейные. Применительно к атомно-эмиссионному анализу это означает, что для каждой группы отдельные участки или всю область можно представить в линейном виде. В случае слабой нелинейности: нелинейны только крайние значения переменных, а большая часть отношений линейна. В случае строгой нелинейности, если она описывается монотонной функцией, может быть представлена совокупностью локально линейных связей. Если она не монотонна, возникают сложности с рассмотрением. Для линеаризации данных применяются следующие методы: фундаментальная теория анализа, выделение скрытых компонентов, использование преобразований латентных переменных, замена отдельных переменных, влияющих на нелинейность, использование нелинейных по своей сути методов, локальная трансформация переменных (логарифмирование, веса), сглаживание, фильтры Савицкого-Голайя, преобразование Фурье, Вейвлет-преобразование, разбиение GIF1 (нейросети).

*Надежность результатов.* Несмотря на то, что информация о концентрации элементов в пробе является решением обратной задачи спектрометрии, необходимо также устанавливать надежность представленного результата, определять как случайную, так и систематическую погрешности, которые характеризуются точностью, правильностью и прецизионностью [85, 97]. Применительно к оборудованию атомно-эмиссионного анализа с использованием специализированного программного обеспечения резонно вести речь о сопровождаемости.

Существующая схема «Экспериментальные Данные» = «Модель» + «Шумы» имеет связь со статистической моделью. Пригодность данной модели в многомерных условиях определяется сопоставлением уровня остатков с величиной инструментального шума, когда набор градуировочных образцов является достаточным по отношению к тестовым образцам. Однако если тестовые образцы представлены неградуированными компонентами, то остатки могут быть аномально высокими по сравнению с инструментальным шумом.

Повышение точности достигается путем градуировки по ряду стандартных образцов с составом, соответствующим составу исследуемых образцов, притом необходимо учитывать межэлементные взаимодействия (что достигается измерениями температуры и электронной плотности в источнике), а также соблюдать условие значительно более узкого доверительного интервала концентраций исследуемого элемента в стандартном образце [211]. Основные источники погрешности – концентрация элемента и инструментальные сигналы. Согласно нормативным документам, в случае одномерных градуировок, оцениваются доверительный интервал, погрешность предсказания, показатели качества градуирования – селективность, соотношение сигнал-шум, ПО, предел определения и т.п., что справедливо и для многомерных градуировок. Как правило, разрешающая способность применительно к АС является количественной характеристикой селективности. Для ее повышения применяются как способы улучшения состава образца, так и использование высокоразрешающего прибора. В настоящее время применяются градуировочные модели с различной степенью приближения. Начиная с 1976 г. Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) были установлен критерий количественного ПО  $3\sigma$ , предел определения  $10\sigma$ , притом гарантированный предел –  $6\sigma$ . Надо отметить, что понятие количественного предела было исключено в 2008 г., что, по-видимому, фиксирует различные подходы к вычислению пределов, так как установлено, что в зависимости от применяемой модели анализа, по одним и тем же данным могут быть получены несовпадающие величины. Также отсутствует общепринятая многомерная модель инструментальных сигналов, которая объединяет оценки ПО, а для случаев одномерных данных существует рекомендация оценивать предел определения по нижней точке градуировочного графика, полученной с приемлемой точностью или использовать вероятностную оценку предела определения.

В советских и российских нормативных документах принято разделение на 5 категорий точности результатов элементного анализа [9-11,

32, 37, 41, 49, 64, 91]. Каждая из методик в определенном диапазоне концентраций отражает свой конкретный запас точности, отражающий неопределенность, соответствующую ограниченному объему материала исследования. В рамках одной и той же методики, но в другом диапазоне концентраций, результаты могут иметь различный запас точности, и, соответственно, отличную категорию точности элементного анализа. В зависимости от решаемой задачи и требований к точности результатов анализа следует применять соответствующую методику.

Для обработки спектральной информации в программном обеспечении атомно-эмиссионного анализа широко применяются статистические методы, как классические (математическая, теоретическая, прикладная), так и адаптированные с учетом разрабатываемого направления – в том числе хемометрические и технометрические, что требует разработки в том числе новых программных продуктов для накопления больших массивов данных для решения задач обработки и анализа, их извлечения и эффективного использования. Особенности подобного программного обеспечения не позволяют использовать его не подготовленному соответствующим образом специалисту, не имеющему как достаточной профессиональной квалификации, так и навыков работы с интеллектуальными системами поддержки принятия решений [2, 20, 100, 101, 128, 135, 178, 212]. Данные особенности программного обеспечения возникают по причине слабого развития надежных моделей обработки спектральной информации, которые в настоящее время недостаточно хорошо теоретически обоснованы и недостаточно хорошо согласуются с реальными данными по причине взаимного влияния различных факторов, в частности, влияния ФИП, влияния особенностей систем регистрации спектральной информации, межэлементного влияния. Необходимо создание физических моделей, обеспечивающих необходимую точность количественного результата многоэлементного анализа, с обязательным соблюдением трех этапов: предварительной обработки измеренной спектральной информации и

коррекции искажений спектров, процесса построения градуировочных кривых, оценки качества градуирования.

### **1.7 Выводы к главе 1**

Выполненный анализ современного состояния применяемых аналитических методик АЭСА металлов и сплавов (включающих коррекцию искажений спектров) и технологических особенностей градуировки атомных эмиссионных спектрометров позволяет поставить цели и задачи данной работы.

**Целью данной работы является** разработка новых математических алгоритмов обработки информации дуговых и искровых эмиссионных спектров многокомпонентных веществ и улучшения на их основе метрологических характеристик методов АЭСА. Для достижения поставленной цели в диссертационной работе были решены следующие **задачи**:

1. Выявление и учет ФИП, регистрируемого при исследовании спектров, полученных с помощью методов АЭСА с дуговым разрядом и искровым разрядом.

2. Выявление и учет влияния особенностей фоторегистрирующих ПЗС-элементов, применяемых в конструкции используемых спектральных приборов.

3. Выявление влияния примесных элементов в определении концентрации веществ при исследовании спектров, полученных с помощью методов АЭСА с дуговым разрядом и искровым разрядом, с учетом влияния параметров используемых приборов.

4. Использование современных математических и статистических методов обработки информации и разработка на их основе новых методик определения элементного состава веществ применительно к АЭСА.

## ГЛАВА 2 ИСКЛЮЧЕНИЕ РЕАЛЬНОГО ПЛАЗМЕННОГО ФОНА ПРИ ПОСТРОЕНИИ КАЛИБРОВОЧНЫХ КРИВЫХ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА С СИСТЕМОЙ РЕГИСТРАЦИИ НА ЛИНЕЙНЫХ ПРИБОРАХ С ЗАРЯДОВОЙ СВЯЗЬЮ

Эмиссионный спектральный анализ является наиболее распространенным экспресс-методом определения элементного состава веществ. Большинство современных эмиссионных спектрометров в качестве системы регистрации оптического излучения используют ПЗС.

Данная глава посвящена разработке алгоритма нахождения точного значения реального фона под аналитической линией элемента с помощью стандартных данных, которые снимаются с системы регистрации.

Настройка эмиссионных спектрометров включает построение, так называемых, градуировочных графиков – зависимостей интенсивности аналитической линии элемента от его концентрации в анализируемом образце или обратных функций – зависимостей концентрации от интенсивности. Таким образом, для определения содержания примесного элемента в пробе необходимо измерять интенсивность аналитической линии этого элемента. В приборах с системой регистрации на ПЗС это означает суммирование величин оцифрованных зарядов отдельных пикселей ПЗС, на которые попадает изображение аналитической линии выбранного примесного элемента. При этом необходимо, по возможности, исключить сигнал, соответствующий интенсивности ФИП, не зависящего от концентрации данного примесного элемента (это может быть тормозное излучение электронов плазмы, молекулярные полосы плазмообразующих газов и т.п.) [89].

В существующих спектрометрах это делается по следующему алгоритму. В соответствующем окне программного обеспечения спектрометра пиксели, на которые попадает изображение аналитической линии, помечаются специальным образом (см. рисунок 2.1). На рисунке 2.1 в

качестве примера показано окно эмиссионного спектрометра «СПАС-05» производства компании ООО «АКТИВ», г. Санкт-Петербург в области аналитической линии углерода СІ 193,09 нм. Пиксели, на которые попадает изображение этой линии, находятся внутри желтого прямоугольника. При этом, для вычитания ФИП слева и справа от аналитической линии (иногда только с одной стороны), выбирается место в спектре, свободное от спектральных линий всех элементов. Далее, множество точек пересечения левого и правого реперов, установленных на этих местах (см. фиолетовые линии на рисунке 2.1), и огибающей спектра плазмы соединяются полиномом некоторой степени (красная линия на рисунке 2.1), которую предлагается называть линией отсечки. АС ниже данной линии считается фоном плазмы и в расчетах не учитывается.

При таком подходе спектральная форма излучения плазмы в месте расположения аналитической линии неизбежно не совпадает с формой огибающей и, таким образом, фон плазмы учитывается не точно. Данное обстоятельство приводит к тому, что при нулевой концентрации данной примеси измеренная интенсивность ее аналитической линии не равна нулю. Это, в свою очередь, служит причиной значительных и не контролируемых от прибора к прибору искажений градуировочных кривых в области малых концентраций примеси с уменьшением наклона градуировочной кривой (для случая зависимости интенсивности о концентрации и увеличения – для обратной функции), а также ведет к увеличению степени полинома, аппроксимирующего градуировочную кривую.

Указанный эффект приводит к снижению ПО, увеличению среднеквадратичного отклонения (СКО) измерений концентрации и, в частности, является одним из факторов, затрудняющих тиражирование градуировочных кривых одного прибора на другие приборы этого же типа.

Отдельно проводится исследование алгоритма так называемой рекалибровки спектрометра при реализации разработанного метода точного учета фонового сигнала (коррекции градуировок из-за изменения

характеристик спектрометра в процессе эксплуатации). При самых общих предположениях о принципах формирования сигнала системы регистрации спектрометра найдены условия, при которых существует линейная связь регистрируемых интенсивностей аналитических линий до и после изменения параметров спектрометра.

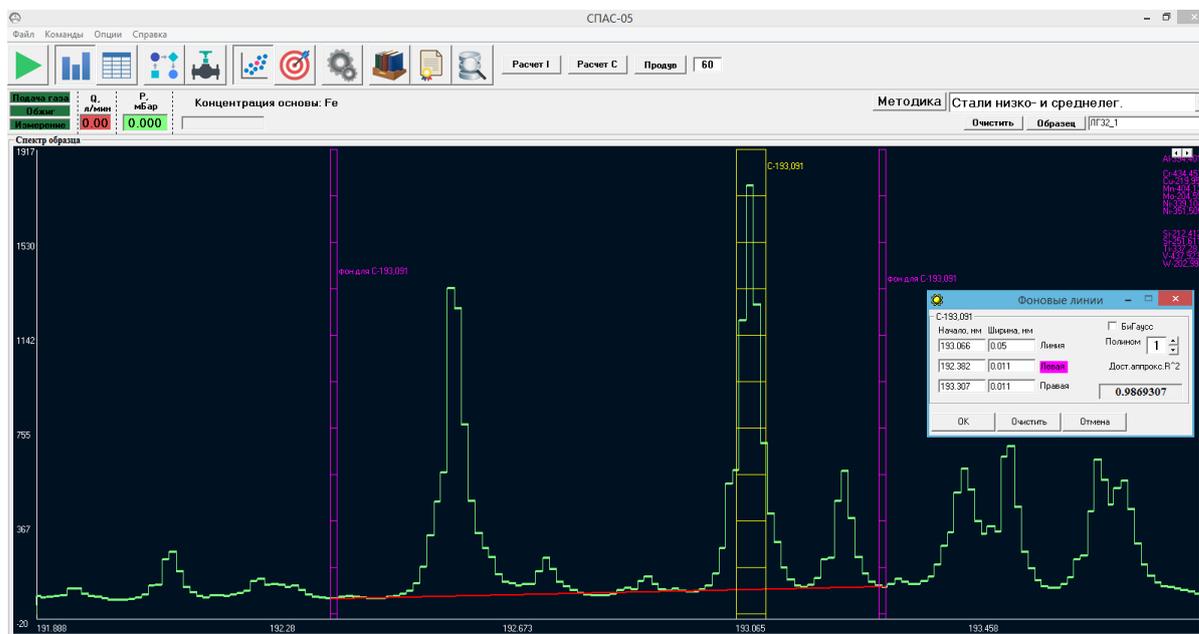


Рисунок 2.1 - Окно программного обеспечения эмиссионного спектрометра «СПАС-05»; желтым выделена часть пикселей, сигнал в которых суммируется при расчете интенсивности аналитической линии С 193 нм; фиолетовым обозначены реперы для расчета фона; форма фона в данном случае выбрана линейной (красная линия)

## 2.1 Получение основных соотношений

### 2.1.1 Точный учет фонового сигнала

Предположим, что для определения интенсивности аналитической линии необходимо просуммировать сигнал  $M$  пикселей ПЗС [197]. В приведенном нами конкретном примере это пиксели, находящиеся внутри желтого сектора на рисунке 2.1. Пусть для построения градуировки по данному элементу используется  $N$  стандартных образцов. Пронумеруем их по возрастанию концентрации, то есть, младший эталон имеет № 1 и т.д. Таким образом, интенсивность  $I$  аналитической линии определенной длины волны некоторого элемента при использовании  $i$ -того СО, преобразованная в сигнал системы регистрации, выражена формулой (2.1):

$$I_i = \sum_{k=1}^M I_{ki}, \quad (2.1)$$

где  $I_{ki}$  – интенсивность в  $k$ -том пикселе аналитической линии определяемого элемента при анализе  $i$ -того СО. Напомним, что интенсивности вычисляются с учетом модельного фона (в каждом пикселе отсекается часть интенсивности, лежащая ниже линии отсечки на рисунке 2.1). Пусть относительная (или абсолютная – в зависимости от аналитической задачи) концентрация примеси в  $i$ -том образце есть  $C_i$ . Стандартная процедура построения градуировки состоит в том, чтобы, используя массивы данных  $I_i, C_i, i = 1, \dots, N$ , построить зависимость по формуле (2.2):

$$C = F(I), \quad (2.2)$$

где  $F(I)$  – как правило, полином степени не старше четвертой. Отметим, что ранее говорилось о зависимости интенсивности аналитической линии от концентрации элемента, что оправдано с физической точки зрения, хотя соотношение (2.2) представляет собой обратную функцию. Дело в том, что с математической точки зрения процесс определения неизвестной концентрации по измеренной интенсивности тривиален именно для зависимости (2.2), в то время, как для обратной зависимости  $I = F^{-1}(C)$  необходимо решать алгебраическое уравнение.

Как указывалось, в результате несовпадения формы реального ФИП (которая заранее неизвестна) с формой линии отсечки, появляются искажения градуировочной кривой при малых концентрациях  $C$ , поскольку такая градуировочная зависимость не удовлетворяет требованию нулевой интенсивности при нулевой концентрации определяемого элемента.

Необходимо поступить следующим образом. Интенсивность  $I_{ki}$  состоит из действительного АС  $I_{ak}$ , обусловленного наличием примеси в образце, и  $I_{fk}$  – разницей в  $k$ -том пикселе между интенсивностью реального фона плазмы и фона, имеющего форму линии отсечки (далее будем эту разность называть просто фоном). При этом последний слабо зависит от

номера СО, то есть, от содержания в нем определяемых примесей. Необходимо пренебрегать этой зависимостью. Таким образом, для СО с номером  $i$ , получится выражение (2.3):

$$I_{ki} = I_{aki} + I_{fk}. \quad (2.3)$$

Суммируя (2.3) по пикселям, получится выражение (2.4):

$$I_i = I_{ai} + I_F, \quad (2.4)$$

где  $I_{ai} = \sum_{k=1}^M I_{aki}$ ;  $I_F = \sum_{k=1}^M I_{fk}$  – действительная (а не измеренная) интенсивность аналитической линии  $i$ -того СО и фона в месте расположения этой линии, соответственно, преобразованная системой регистрации в электрический сигнал. Для нахождения величины  $I_F$  составим массив данных  $\Delta I_i = I_i - I_1 = I_{ai} - I_{a1}$ ;  $\Delta C_i = C_i - C_1$ ;  $i = 1, \dots, N$ . Отметим, что данный массив имеет также  $N$  значений величин  $\Delta I_i$  и  $\Delta C_i$  и в нем уже не фигурирует величина  $I_F$ . Методом наименьших квадратов этот массив аппроксимируется полиномом по формуле (2.5):

$$\Delta C = F_a(\Delta I). \quad (2.5)$$

По определению входящих в (2.5) величин должно выполняться, что при  $C = 0$ , то есть, когда  $\Delta C = -C_1$  и  $I_a = 0$ , имеет место равенство (2.6):

$$\Delta I = \Delta I_0 \equiv I_F - I_1. \quad (2.6)$$

Таким образом, величина  $I_F$  находится из этого соотношения по (2.7):

$$I_F = \Delta I_0 + I_1, \quad (2.7)$$

где  $\Delta I_0$  – корень уравнения (2.8):

$$F_a(\Delta I_0) = -C_1. \quad (2.8)$$

После нахождения точной поправки к значению фона плазмы  $I_F$  в месте расположения аналитической линии строится градуировка (2.9):

$$C = F_A(I - I_F). \quad (2.9)$$

При этом, если  $C = 0$ , то  $I = I_F$ , поскольку по определению функций  $F_A$  и  $F_a$  выполняется (2.10):

$$F_A(I - I_F) = F_a(I - I_1) + C_1, \quad (2.10)$$

$$\text{и } F_A(0) = F_a(I_F - I_1) + C_1 = 0.$$

Необходимо сделать следующее замечание. При построении кривой  $F_a(I - I_1)$  следует, по-видимому, использовать функционал (2.11):

$$S_c = \sum_{i=1}^N \frac{[C_i - C_1 - F_a(I_i - I_1)]^2}{C_i^2}, \quad (2.11)$$

а не (2.12):

$$S = \sum_{i=1}^N [C_i - C_1 - F_a(I_i - I_1)]^2, \quad (2.12)$$

как это обычно делается, поскольку в функционале  $S$  вклад точек с наиболее низкой концентрацией (когда в силу способа нумерации СО индекс  $i$  невелик) существенно меньше вклада точек с высоким индексом  $i$  (точки с большой концентрацией) в силу большей примесной концентрации и его использование может приводить к значительным неточностям при определении относительно малой величины  $I_F < I_1$ .

### 2.1.2 Рекалибровка градуировочных кривых с учетом точного значения фона

Как известно, при длительном использовании эмиссионного спектрометра в силу различных физических причин в ходе эксплуатации спектральный коэффициент пропускания прибора может изменяться. Например, это может быть загрязнение оптических элементов системы освещения щели, уменьшение размеров самой входной щели (также из-за ее загрязнения).

Кроме того, могут изменяться параметры систем спектрометра, ответственных за эмиссию примесных атомов из анализируемого образца и их оптическое возбуждение. Здесь влияющими факторами могут служить изменение со временем параметров электронных блоков системы возбуждения спектра, при использовании искровых и дуговых спектрометров – изменение формы электродов в силу различных технологических причин и т.п.

Наконец, могут изменяться параметры чувствительных элементов системы регистрации и системы преобразования ее сигнала, например, в результате селективного (по длинам волн) старения приемников излучения системы регистрации спектрометра, то есть, изменения чувствительности ПЗС и т.п.

В этом случае необходимо произвести корректировку градуировочных кривых, которая и называется рекалибровкой. Данная процедура имеет важнейшее значение для обеспечения корректной работы эмиссионных спектрометров. Существующие методы рекалибровки эмиссионных спектрометров основываются на следующих предположениях:

1) форма калибровочной кривой зависимости **измеренной** (а не испускаемой примесными атомами в источнике света) интенсивности аналитической линии примесных атомов от их концентрации в анализируемом образце при изменениях параметров спектрометра в процессе эксплуатации остается неизменной [27, 37, 90, 91, 97];

2) связь между измеренными интенсивностями аналитической линии до и после изменений параметров спектрометра линейная [37, 87, 90, 91, 97].

Как показывает опыт эксплуатации спектрометров различных марок, первое предположение вполне оправдано (более подробно мы это обсудим ниже). Вместе с тем, второе предположение, по-видимому, не всегда верно. Как правило, авторы, допускающие линейную зависимость между интенсивностями аналитических линий до и после изменения параметров спектрометра, не анализируют причины такой связи и область ее применения. Ниже будет проведен такой анализ и, во-первых, выяснена связь параметров данного линейного преобразования с параметрами спектрометра, во-вторых, найдены условия, при выполнении которых связь интенсивностей  $I$  и  $I'$  является линейной.

Рассматривается алгоритм рекалибровки в случае, когда измеренная интенсивность  $I$  аналитической линии определенной длины волны и концентрация  $C$  примеси в СО связаны соотношением (2.2). После изменения спектрального коэффициента пропускания интенсивность данной

аналитической линии  $I'$  (аналогично, все другие величины, относящиеся к спектрометру с измененным коэффициентом пропускания будут обозначаться также со штрихом) некоторого примесного элемента при этой же концентрации примеси изменяется и связана с интенсивностью  $I$  соотношением (2.13):

$$I = F_I(I'), \quad (2.13)$$

где  $F_I(I')$  – некоторая пока неизвестная функция.

Тогда, для спектрометра с измененным коэффициентом пропускания, имеются аналоги соотношений (2.5) и (2.9) в виде (2.14):

$$\begin{aligned} \Delta C &= F'_a(I' - I'_1); \\ C &= F'_A(I' - I'_F). \end{aligned} \quad (2.14)$$

При условии выполнения предположения 1) вид градуировочных кривых одинаков, и справедливо равенство  $F'_a(I') = F_a[F_I(I')]$ , где  $I'$  – произвольная интенсивность аналитической линии.

Как показано в Приложении В, для этого необходимо, чтобы не изменялись условия формирования интенсивности аналитической линии до системы освещения входной щели спектрометра. При этом соотношение между интенсивностью от входа излучения в оптическую систему до системы регистрации прибора и параметры преобразования излучения в электрический сигнал системой регистрации могут изменяться. В противном случае, вид градуировочных кривых может быть существенно различным и рекалибровка по данному алгоритму будет невозможна.

Тогда, пользуясь тем, что для произвольного образца (эталоны или пробы неизвестного состава) в силу определения функции  $F_A(x)$  выполняется:  $F_A(I - I_F) = F_A[F_I(I') - F_I(I'_F)]$ , получается формула (2.15):

$$I - I_F = F_I(I') - F_I(I'_F). \quad (2.15)$$

Необходимо разбить все независимые друг от друга параметры, от которых зависит измеряемая интенсивность аналитической линии, на три группы (см. рисунок 2.2):

а) параметры, которые определяют спектральный коэффициент пропускания спектрометра (их число пусть будет  $s$ );

б) параметры, от которых зависит интенсивность аналитической линии до попадания в систему освещения входной щели (их число –  $g$ );

в) параметры, которые определяют коэффициент преобразования интенсивности излучения, падающей на ПЗС в оцифрованный сигнал, который и обрабатывает программа спектрометра (их число –  $m$ ).

Их обозначения вводятся следующим образом:

$$а) (x_1, \dots, x_s) = \vec{X},$$

$$б) (y_1, \dots, y_g) = \vec{Y},$$

$$в) (z_1, \dots, z_m) = \vec{Z}.$$

Предполагается также, что интенсивность аналитической линии до попадания в систему освещения входной щели спектрометра равна  $I_0(\vec{Y})$ , а в плоскости ПЗС до преобразования системой регистрации –  $I_l(\vec{X}, \vec{Y})$ . Таким образом,  $I$  – это интенсивность  $I_l$ , преобразованная системой регистрации с коэффициентом преобразования  $K_c(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$ , в общем случае зависящего от интенсивности падающего на ПЗС излучения, которое, в свою очередь, зависит от параметров  $\vec{X}, \vec{Y}$ . Таким образом, связь величин  $I_0, I_l, I$  имеет вид (2.16):

$$\frac{I_l}{I_0} = K[\vec{X}, I_0(\vec{Y})]; \quad I = K_c(\vec{Z}, I_l)I_l = K_c(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})I_l, \quad (2.16)$$

где  $K[\vec{X}, I_0(\vec{Y})]$  – коэффициент пропускания спектрометра. Пока рассматривается наиболее общий случай и считается, что коэффициент пропускания зависит не только от параметров  $\vec{X}$ , но и от интенсивности  $I_0$ , а коэффициент преобразования – от  $I_l(\vec{X}, \vec{Y})$ .

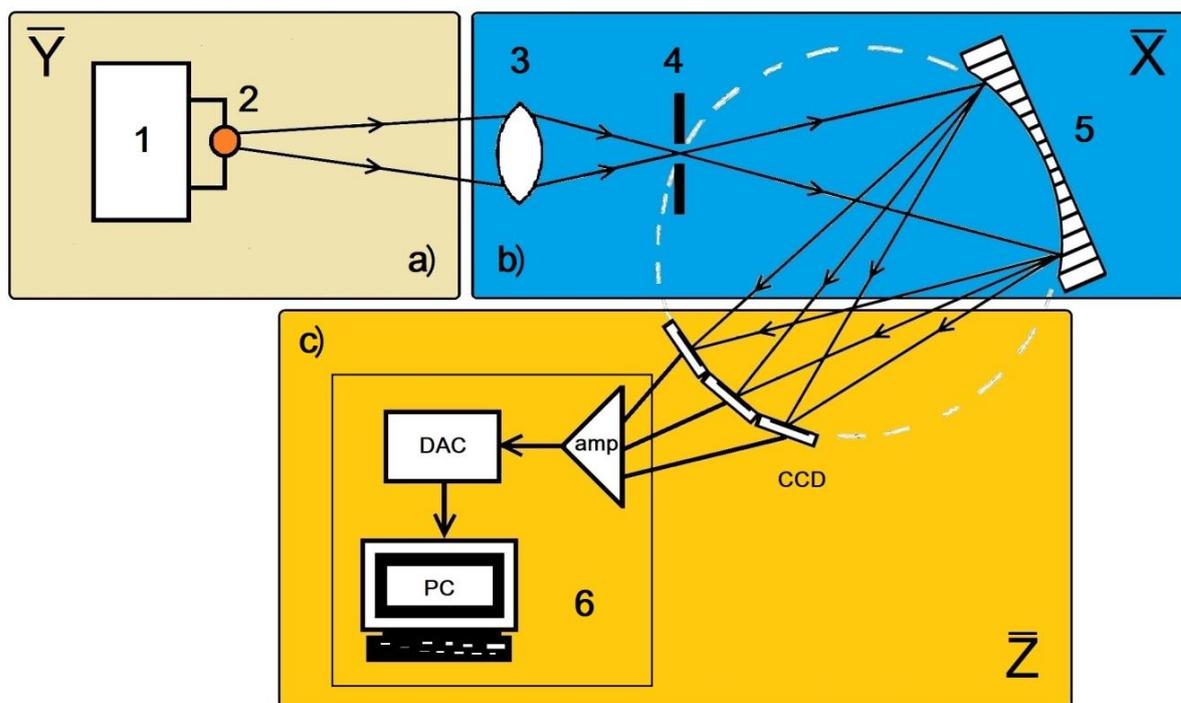


Рисунок 2.2 - Блоки спектрометра, характеристики которых определяются параметрами  $\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}$ ; а) – источник возбуждения спектров и система атомизации пробы 1, источник излучения 2; б) - система получения спектра излучения атомов вещества пробы, включая систему освещения входной щели спектрометра 3, входную щель 4, систему получения и фокусировки спектра на фокальной поверхности 5; в) – система регистрации, включая ПЗС-приемники излучения и преобразователь сигнала ПЗС 6

Теперь можно найти функцию (2.13), основываясь на самых общих соотношениях. Как правило, в современных эмиссионных спектрометрах при измерениях производится автоматический учет темнового сигнала системы регистрации. Тем не менее, предполагается, что из-за, например, изменения во время длительной работы спектрометра темнового сигнала (и шума) ПЗС-приемников системы регистрации существует некоторый дополнительный сигнал  $I_n(\vec{X})$ , который дает вклад в измеряемую интенсивность. При сделанных предположениях соотношение между интенсивностью аналитической линии, до попадания в систему освещения входной щели спектрометра, и сигналом системы регистрации на длине волны данной аналитической линии в принятых обозначениях имеет вид (2.17):

$$I = K_c(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}) \{K[\vec{X}, I_0(\vec{Y})] \cdot I_0(\vec{Y}) + I_n(\vec{X})\}. \quad (2.17)$$

После изменения параметров  $\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}$  (на параметры  $\vec{X}', \vec{Y}', \vec{Z}'$ ) изменятся все интенсивности, входящие в это соотношение и будет получено соотношение (2.18):

$$I' = K_C(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}) \{K[\vec{X}', I_0(\vec{Y}')] \cdot I_0(\vec{Y}') + I_n(\vec{X}')\}, \quad (2.18)$$

где штрихом отмечены величины после изменения параметров. Как видно из соотношения (2.17), функция  $I(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$  зависит от  $s + g + t$  независимых скалярных аргументов. Положим сначала, что коэффициент пропускания спектрометра не зависит от интенсивности  $I_0(\vec{Y})$ , а коэффициент преобразования  $K_C(\vec{Z}, I_l)$  – от интенсивности  $I_l$  и разложим функцию (2.17) в многомерный ряд Тейлора в окрестности точки  $\vec{X}', \vec{Y}', \vec{Z}'$ . При этом сначала необходимо оставить члены, линейные по переменным  $(\vec{X} - \vec{X}'), (\vec{Y} - \vec{Y}')(\vec{Z} - \vec{Z}')$  (2.19):

$$\begin{aligned} I = [K(\vec{X}') \cdot I_0(\vec{Y}') + I_n(\vec{X}')] & \left[ K_C(\vec{Z}') + \frac{dK_C(\vec{Z}')}{d\vec{Z}'} (\vec{Z} - \vec{Z}') \right] \\ & + K_C(\vec{Z}') \left[ \frac{dI_n(\vec{X}')}{d\vec{X}'} (\vec{X} - \vec{X}') + \frac{dK(\vec{X}')}{d\vec{X}'} \cdot I_0(\vec{Y}') (\vec{X} - \vec{X}') \right. \\ & \left. + K(\vec{X}') \frac{dI_0(\vec{Y}')}{d\vec{Y}'} (\vec{Y} - \vec{Y}') \right], \end{aligned} \quad (2.19)$$

$$\text{где } \frac{df(\vec{v})}{d\vec{v}} \vec{v} = \sum_{i=1}^l \frac{df(v_i)}{dv_i} v_i; \quad \vec{v} = (v_1, \dots, v_l).$$

Рассматривается интенсивность источника излучения  $I_0(\vec{Y}')$  до попадания в систему освещения входной щели спектрометра в области аналитической линии. Из физических соображений ясно, что выполняется (2.20) [21, 22, 23]:

$$I_0(\vec{Y}') = f(C)A(\vec{Y}') + I_{pl}(\vec{Y}'), \quad (2.20)$$

где  $A(\vec{Y}')$  – некоторая функция вектора  $\vec{Y}'$ ;  $I_{pl}(\vec{Y}')$  – интенсивность излучения плазмы, которая также зависит от вектора  $\vec{Y}'$ ;  $f(C)$  – некоторая функция только концентрации примеси в анализируемом образце.

Тогда из (2.19) с учетом (2.20) и (2.18) легко получить (2.21) и (2.22):

$$I = a_1 + b_1 I', \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned}
a_1 = & K_C(\vec{Z}') K(\vec{X}') \frac{dI_{pl}(\vec{Y}')}{d\vec{Y}'} (\vec{Y} - \vec{Y}') + K(\vec{X}') I_{pl}(\vec{Y}') \frac{dK_C(\vec{Z}')}{d\vec{Z}'} (\vec{Z} - \vec{Z}') \\
& + I_n(\vec{X}') \frac{dK_C(\vec{Z}')}{d\vec{Z}'} (\vec{Z} - \vec{Z}') + K_C(\vec{Z}') \frac{dI_n(\vec{X}')}{d\vec{X}'} (\vec{X} - \vec{X}'); \\
b_1 = & 1 + \frac{1}{K(\vec{X}')} \frac{dK(\vec{X}')}{d\vec{X}'} (\vec{X} - \vec{X}') + \frac{1}{K_C(\vec{Z}')} \frac{dK_C(\vec{Z}')}{d\vec{Z}'} (\vec{Z} - \vec{Z}') \\
& + \frac{1}{A(\vec{Y}')} \frac{dA(\vec{Y}')}{d\vec{Y}'} (\vec{Y} - \vec{Y}');
\end{aligned} \quad (2.22)$$

где  $a_1, b_1$ , – функции только параметров  $\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}, \vec{X}', \vec{Y}', \vec{Z}'$ . При этом выполняется:  $a_1 \rightarrow 0; b_1 \rightarrow 1$  при  $\vec{X} \rightarrow \vec{X}', \vec{Y} \rightarrow \vec{Y}', \vec{Z} \rightarrow \vec{Z}'$ .

Теперь выполняются аналогичные преобразования при тех же предположениях, но с точностью до членов порядка

$O\left[(\vec{X} - \vec{X}')^i (\vec{Y} - \vec{Y}')^j (\vec{Z} - \vec{Z}')^k\right]$ , где  $i + j + k = 2$ . Тогда нетрудно получить соотношение (2.21), но с коэффициентами  $a_2, b_2$ , т.е. соотношение (2.23):

$$\begin{aligned}
a_2 = & a_1 + K_C(\vec{Z}') \frac{dK(\vec{X}')}{d\vec{X}'} \frac{dI_{pl}(\vec{Y}')}{d\vec{Y}'} (\vec{X} - \vec{X}') (\vec{Y} - \vec{Y}') \\
& + K_C(\vec{Z}') \frac{K(\vec{X}')}{2} \frac{d^2 I_{pl}(\vec{Y}')}{d\vec{Y}'^2} (\vec{Y} - \vec{Y}')^2 \\
& + \frac{K_C(\vec{Z}')}{2} \frac{d^2 I_n(\vec{Y}')}{d\vec{Y}'^2} (\vec{Y} - \vec{Y}')^2 + \frac{I_n(\vec{Y}')}{2} \frac{d^2 K_C(\vec{Z}')}{d\vec{Z}'^2} (\vec{Z} - \vec{Z}')^2 \\
& + \frac{1}{K_C(\vec{Z}')} \frac{dK_C(\vec{Z}')}{d\vec{Z}'} \frac{dI_{pl}(\vec{Y}')}{d\vec{Y}'} (\vec{Z} - \vec{Z}') (\vec{Y} - \vec{Y}');
\end{aligned} \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned}
b_2 = b_1 + & \frac{1}{2K(\bar{X}')} \frac{d^2 K(\bar{X}')}{d\bar{X}'^2} (\bar{X} - \bar{X}')^2 + \frac{1}{2A(\bar{Y}')} \frac{d^2 A(\bar{Y}')}{d\bar{Y}'^2} (\bar{Y} - \bar{Y}')^2 \\
& + \frac{1}{2K_C(\bar{Z}')} \frac{d^2 K_C(\bar{Z}')}{d\bar{Z}'^2} (\bar{Z} - \bar{Z}')^2 \\
& + \frac{1}{K_C(\bar{Z}')} \frac{dK_C(\bar{Z}')}{d\bar{Z}'} (\bar{Z} - \bar{Z}') \left[ \frac{1}{K(\bar{X}')} \frac{dK(\bar{X}')}{d\bar{X}'} (\bar{X} - \bar{X}') \right. \\
& \left. + \frac{1}{A(\bar{Y}')} \frac{dA(\bar{Y}')}{d\bar{Y}'} (\bar{Y} - \bar{Y}') \right];
\end{aligned}$$

$$\text{где } \frac{d^2 f(\vec{v})}{d\vec{v}^2} = \sum_{k=1}^l \frac{\partial}{\partial v_k} \left[ \sum_{i=1}^m \frac{df(v_i)}{dv_i} \right].$$

При разложении функции (2.17) в многомерный ряд по переменным  $\bar{X}, \bar{Y}$  с точностью до величин  $O \left[ (\bar{X} - \bar{X}')^i (\bar{Y} - \bar{Y}')^j (\bar{Z} - \bar{Z}')^k \right]$ , где  $i + j + k = L$  ( $L$  – произвольное сколь угодно большое целое положительное число), можно получить аналог соотношения (2.21) с заменой коэффициентов  $a_1, b_1$  на  $a_L, b_L$ . При этом последние определяются производными функций  $K_C(\bar{Z}'), K(\bar{X}'), A(\bar{Y}'), I_{pl}(\bar{Y}')$  порядка до  $L$  включительно и ни при каком  $L$  не зависят, ни от интенсивности  $I'$ , ни от концентрации примеси  $C$ .

Для нахождения параметров  $a_L, b_L$  необходимо измерить сигналы интенсивностей аналитической линии двух эталонов  $I'_1, I'_N$  с концентрациями примеси  $C_1, C_N$ , соответственно. Далее будем опускать индекс  $L$ , имея ввиду произвольность этого числа. Используя известные интенсивности  $I_1, I_N$  для эталонов с номерами  $1, N$  до изменения параметров спектрометра, для искомым параметров с использованием соотношения (2.15) имеем (2.24):

$$b = \frac{I'_N - I'_1}{I_N - I_1}; a = I_N - bI'_N. \quad (2.24)$$

Таким образом, получаем, что в случае, когда коэффициент пропускания спектрометра  $K(\bar{X}')$  не зависит от интенсивности аналитической линии до попадания в систему освещения входной щели спектрометра  $I_0$ , а коэффициент преобразования системы регистрации – от интенсивности  $I_l$ , справедливо предположение о линейной связи между интенсивностями, регистрируемыми системой регистрации до и после изменения параметров спектрометра  $\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}$ .

Предполагается, что  $K = K[\vec{X}, I_0(\vec{Y})] = \tilde{K}(\vec{X}, \vec{Y})$ , но коэффициент преобразования  $K_C(\vec{Z}')$  по-прежнему является функцией только параметров  $\vec{Z}'$ . Необходимо разложить функцию  $\tilde{K}(\vec{X}, \vec{Y})$  в многомерный ряд Тейлора по степеням  $(\vec{X} - \bar{X}'), (\vec{Y} - \bar{Y}')$ . При этом, при разложении по степеням  $(\vec{X} - \bar{X}'), (\vec{Z} - \bar{Z}')$  необходимо оставить произвольное число членов  $L$ , а по степеням  $(\vec{Y} - \bar{Y}')$  – два члена. Тогда, действуя совершенно аналогично, получается связь между интенсивностями  $I, I'$  в виде (2.25):

$$I = a_{L1} + b_{L1}I' + d_{L1}I'^2, \quad (2.25)$$

где параметры  $a_{L0}, b_{L0}$  (также, как и  $a_L, b_L$ ) определяются производными функций  $\tilde{K}(\bar{X}', \bar{Y}'), A(\bar{Y}'), I_{pl}(\bar{Y}')$  порядка до  $L$  включительно (формулы не приводятся из-за их громоздкости). Для параметра  $d_{L0}$  справедливо (2.26):

$$d_{L0} = \frac{1}{A(\bar{Y}')} \frac{dA(\bar{Y}')}{d\bar{Y}'} (\bar{Y} - \bar{Y}') \sum_{l=0}^L \frac{1}{l!} \frac{\partial^l \tilde{K}(\bar{X}', \bar{Y}')}{\partial \bar{X}'^l} (\bar{X} - \bar{X}')^l. \quad (2.26)$$

Совершенно аналогично, при разложении  $\tilde{K}(\vec{X}, \vec{Y})$  в двойной ряд Тейлора вплоть до членов, пропорциональных  $(\vec{X} - \bar{X}')^L (\vec{Y} - \bar{Y}')^M$ , а функции  $A(\bar{Y}')$  – до членов, пропорциональных  $(\bar{Y} - \bar{Y}')^L$ , получена связь между величинами

$I, I'$  в виде полиномиальной зависимости порядка  $M + 1$  по переменной  $I'$ , частным случаем которой при  $M = 1$  является соотношение (2.25). Легко показать, что и в случае, когда коэффициент преобразования  $K_C(\vec{Z}, I_l)$  зависит от интенсивности падающего на ПЗС излучения  $I_l$ , аналогично, в зависимости от числа членов разложения этой величины в многомерный ряд Тейлора с точностью до линейных членов по степеням  $(\vec{Y} - \vec{Y}')$  и  $(\vec{Z} - \vec{Z}')$ , реализуется ситуация, когда справедливо соотношение (2.25).

Таким образом, на основании проделанного анализа можно сделать вывод о том, что форма зависимости АС от параметров спектрометра  $(y_1, \dots, y_g) = \vec{Y}$  (ответственных за формирование интенсивности излучения до попадания в систему освещения входной щели спектрометра) не влияет на линейный характер связи между интенсивностями  $I, I'$  при условии, что коэффициент пропускания спектрометра от этих параметров не зависит, а коэффициент преобразования не зависит от интенсивности излучения, падающего на ПЗС. Напротив, зависимость этого коэффициента от  $I_0$ , и/или коэффициента преобразования от  $I_l$  приводит к отклонению функции  $I(I')$  от линейной. При этом вид зависимости от параметров  $(x_1, \dots, x_s) = \vec{X}$  величин, определяющих связь между  $I, I'$  также не влияет на ее линейность.

Учитывая вышесказанное, получена градуировочная кривая после градуировки при  $K = K(\vec{X})$ ,  $K_C = K_C(\vec{Z}')$  в виде (2.27):

$$C = F_A[b(I' - I'_F)]; \quad I'_F = \frac{(I_F - a)}{b}. \quad (2.27)$$

Если  $I' = I'_F$ , то, согласно (2.8), (2.10), выполняется:  $C = F_A[b(I' - I'_F)] = 0$ .

Совершенно аналогично, при зависимости интенсивностей  $I, I'$  в виде (2.25) для нахождения параметров  $a_{L0}, b_{L0}, d_{L0}$  необходимо три СО и т.д. Формулы для определения соответствующих параметров находятся стандартными методами из решения системы уравнений неоднородных линейных алгебраических уравнений.

## 2.2 Экспериментальная проверка полученных результатов и построение градуировочных кривых с учетом ФИП и без него

Для проверки полученных результатов были использованы данные, полученные на нескольких эмиссионных спектрометрах «СПАС-02» и «СПАС-05» при определении элементного состава низко- и среднелегированных сталей.

При проведении исследования для проверки разработанных теорий были использованы аттестованные комплекты стандартных образцов различных марок стали в виде монолитных цилиндров. Это обусловлено тем, что при изготовлении стандартных образцов соблюдены следующие основные требования, позволяющие исключить влияние на результат основных систематических ошибок:

- образцы соответствуют заявленному химическому составу;
- отношение массовых долей в них охватывает весь интервал отношений массовых долей в пробе;
- элементы в образце распределены равномерно;
- известны структура и физико-химические свойства образца;
- состав и свойства образца стабильны по времени;
- количество образцов в комплекте подобрано с равномерной разбивкой шкалы концентраций и необходимой рандомизацией.

На рисунке 2.3 приведены градуировки для определения содержания углерода в низко- и среднелегированных сталях по стандартным образцам УГ0а - УГ9а, УГ0и - УГ9и, УГ0к - УГ9к, РГ25а - РГ31а для спектрометров «СПАС-02» зав. №№ 22, 25, 26 и спектрометра «СПАС-05», зав. № 18. При этом использовалась аналитическая линия углерода СI 193,09 нм. Показаны два типа градуировок – с учетом фона плазмы по обычному алгоритму (см. выше) и с коррекцией по предложенному алгоритму. Градуировочные кривые приведены к одному диапазону интенсивностей, поскольку коэффициент пропускания у различных приборов может существенно отличаться. Соответствующие коэффициенты определялись из условия приведения интенсивностей всех

приборов к одному диапазону величин  $I - I_F$  в области малых концентраций углерода (см. таблицу 2).

Таблица 2 - Значения коэффициентов  $k$  для различных спектрометров

Наименование	Заводской номер	Коэффициент $k$
«СПАС-05»	18	0,38
«СПАС-02»	22	1,07
«СПАС-02»	25	1,37
«СПАС-02»	26	1,00

Видно, что в области относительных содержаний углерода ниже 0,15-0,3 % (в зависимости от конкретного прибора) наклон градуировочной кривой (2.2) начинает расти, что приводит к росту СКО для определяемой концентрации в несколько раз.

В то же время, кривые с коррекцией на точный учет фона в области малых концентраций имеют вид прямых с наклоном единица, что, как известно, является оптимальным для градуировок в эмиссионном спектральном анализе [19, 20].

На рисунке 2.4 приведены зависимости наклонов градуировок  $D_0(I)$  без коррекции и скорректированных на точный учет фона плазмы  $D_F(I)$  для данных рисунка 2.3 (спектрометры «СПАС-02» зав. №№ 22, 26). Функции  $D_0(I)$ ,  $D_F(I)$  определяются соотношениями (2.28), соответственно:

$$D_0(I) = \frac{I}{F(I)} \frac{dF(I)}{dI};$$

$$D_F(I) = \frac{I - I_F}{F_A(I - I_F)} \frac{dF_A(I - I_F)}{dI}. \quad (2.28)$$

Видно, что в области малых относительных интенсивностей величина  $D_0(I)$  более, чем на порядок превосходит оптимальное значение, равное 1. При дальнейшем уменьшении  $I$  она становится отрицательной, что лишено физического смысла и поэтому на рисунке 2.4 не в этой области значений  $I$  не приведена.

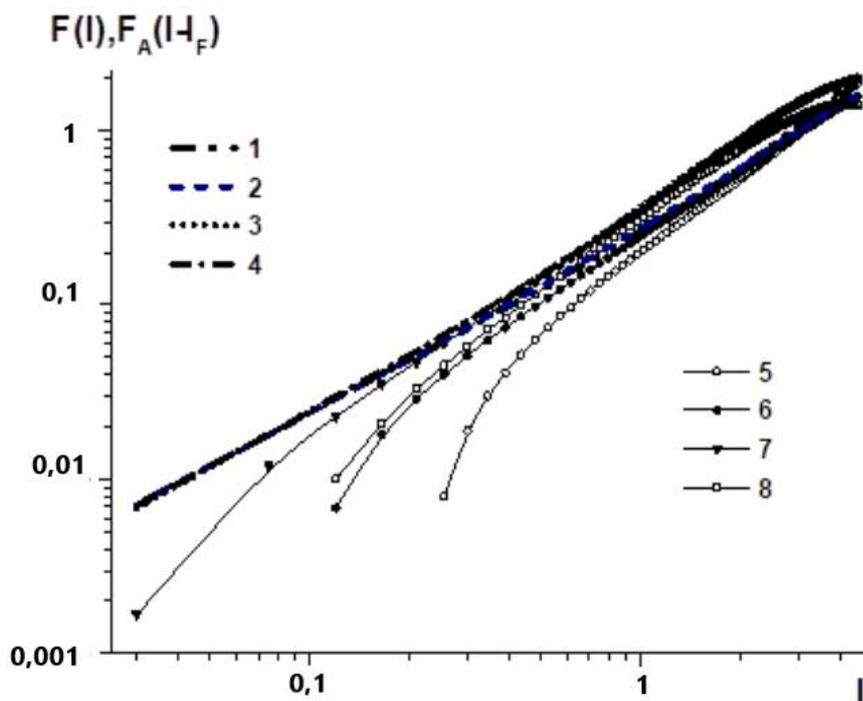


Рисунок 2.3 - Градуировочные кривые для определения концентрации углерода в низко- и среднелегированных сталях на эмиссионных спектрометрах «СПАС-02» и «СПАС-05». Кривые приведены к одному диапазону относительных интенсивностей с помощью умножения на коэффициенты  $k$ ; 1-4 – градуировочные кривые  $F_A(I - I_F)$ , построенные по разработанному алгоритму с точным учетом фона плазмы, а 5-8 – по обычному алгоритму для приборов «СПАС-05» зав. № 18; «СПАС-02» зав. № 22; «СПАС-02» зав. № 25; «СПАС-02» зав. № 26, соответственно

Напротив, наклон  $D_F(I)$  скорректированной градуировочной кривой, во всей области  $I > I_F$  близок к 1, что обеспечивает минимальное СКО при измерениях концентраций.

Следует отметить также, что введение коэффициентов  $k$  перед относительной интенсивностью приводит все градуировки, построенные с точным учетом фона плазмы, к близким кривым, связанным линейным преобразованием (см. рисунок 2.5), несмотря на то, что:

- используются различные технологии изготовления, как спектрографа, так и генератора («СПАС-02» и «СПАС-05»);
- спектрометры имеют существенно разную фокусировку в районе линии  $СI$  193 нм (ширина линии различается до двух раз);
- используются различные комплекты СО (УГ0а - УГ9а, УГ0и - УГ9и и УГ0к - УГ9к).

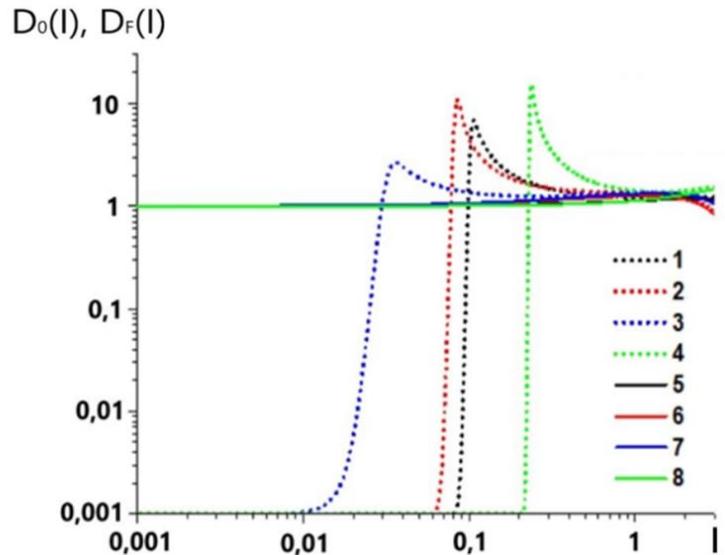


Рисунок 2.4 - Зависимость наклонов  $D_0(I)$ ,  $D_F(I)$  градуировочных кривых от относительной интенсивности спектральной линии, представленных на рисунке 2.3, для эмиссионных спектрометров «СПАС-02» зав. № 22 (1 –  $D_0(I)$ , 5 –  $D_F(I)$ ), № 25 (3 –  $D_0(I)$ , 7 –  $D_F(I)$ ), № 26 (2 –  $D_0(I)$ , 6 –  $D_F(I)$ ), «СПАС-05» зав. № 18 (4 –  $D_0(I)$ , 8 –  $D_F(I)$ )

Это, в свою очередь, открывает возможности проведения первичной градуировки спектрометров для конкретных типов сплавов не по комплектам из нескольких десятков СО, а по алгоритму рекалибровки линейным преобразованием интенсивностей (см. выше).

В то же время, в области малых концентраций градуировки, построенные по обычному алгоритму, привести с помощью линейного преобразования интенсивности не удастся (см. рисунок 2.6).

На рисунках 2.7, 2.8 представлены градуировочные кривые для определения в низко- и среднелегированных сталях фосфора и титана соответственно, на эмиссионном спектрометре «СПАС-05», зав. № 18, построенные с учетом фона плазмы по обычному алгоритму (см. выше) и с коррекцией по предложенному алгоритму. Здесь же приведены паспортные концентрации используемых СО. Эти данные подтверждают общность результатов, полученных при определении углерода в сталях.

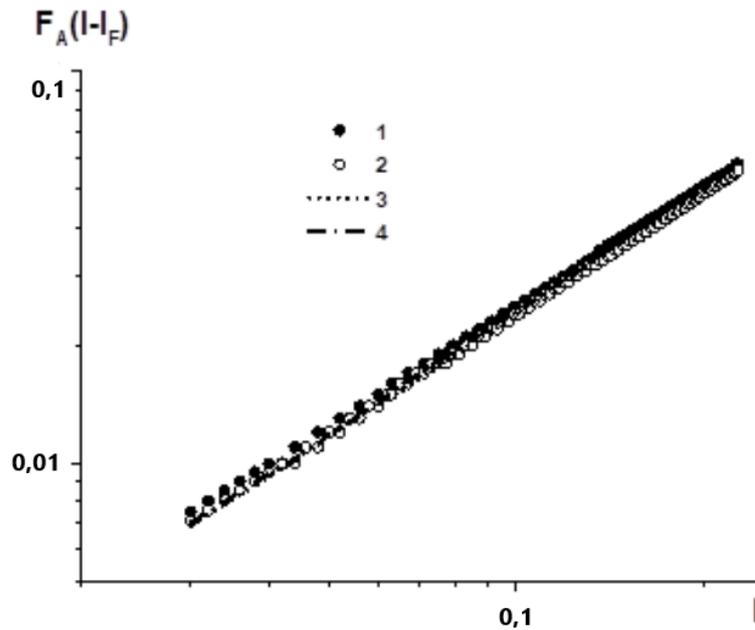


Рисунок 2.5 - Градуировочные кривые, построенные по разработанному алгоритму с точным учетом фона плазмы, для определения концентрации углерода в низко- и среднелегированных сталях на эмиссионных спектрометрах «СПАС-02» и «СПАС-05» в диапазоне низких концентраций (0,005 – 0,05 %). Кривые приведены к одному диапазону относительных интенсивностей с помощью коэффициентов  $k$ ; 1 – «СПАС-05» зав. № 188; 2 – «СПАС-02» зав. № 22; 3 – «СПАС-02» зав. № 25; 4 – «СПАС-02» зав. № 26

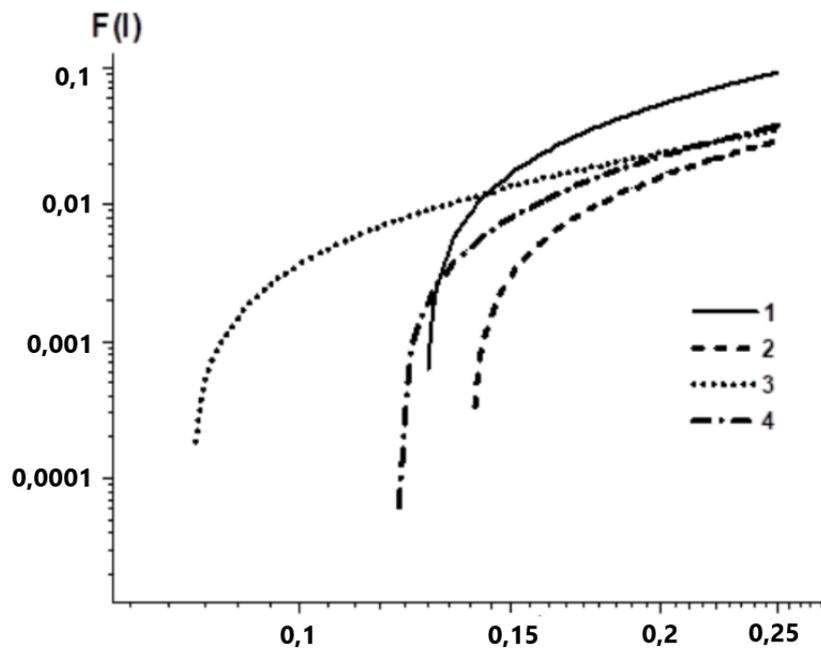


Рисунок 2.6 - То же, что и на рисунке 2.5, но градуировочные кривые построены по обычному алгоритму без точного учета фона плазмы

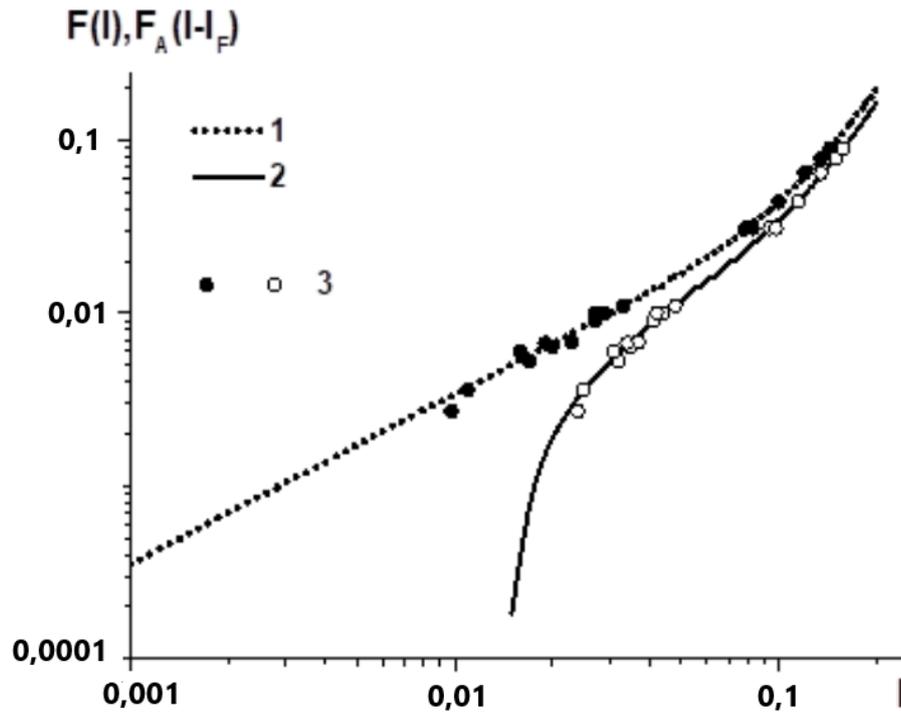


Рисунок 2.7 - Градуировочные кривые для определения концентрации фосфора в низко- и среднелегированных сталях на эмиссионном спектрометре «СПАС-05» зав. № 18; 1 – с точным учетом ФИП; 2 – без точного учета ФИП; 3 – паспортные значения концентрации  $P$  в СО

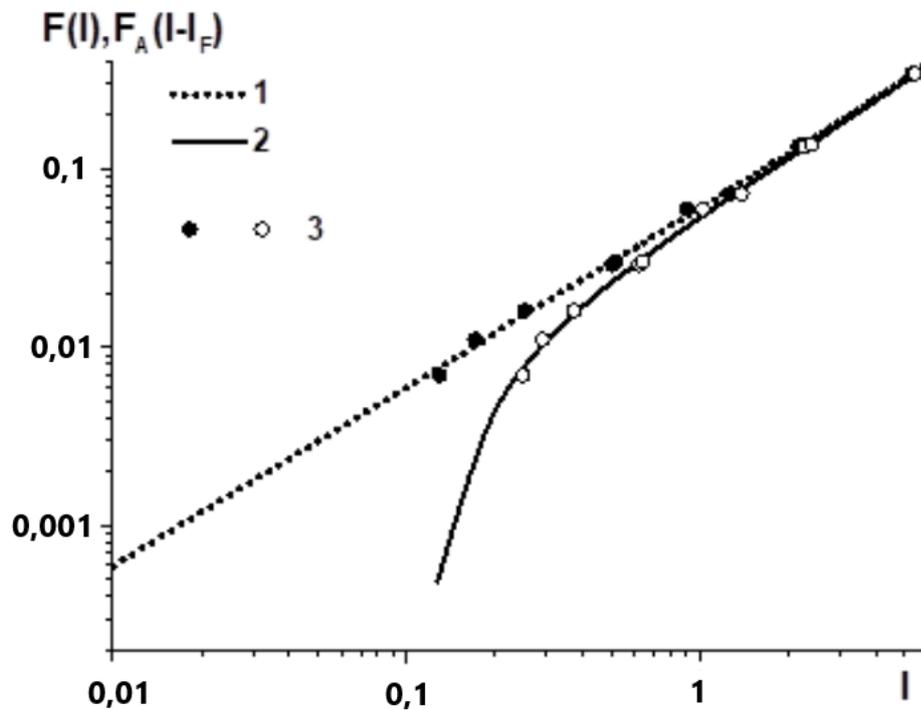


Рисунок 2.8 - То же, что и на рисунке 2.7, но для определения титана в низко- и среднелегированных сталях

### 2.3 Выводы к главе 2

Разработан алгоритм точного учета ФИП в месте расположения аналитических линий, который позволяет:

- существенно уменьшить СКО при определении низких содержаний примесей в пробах за счет оптимального наклона градуировочных кривых в области низких концентраций примеси;
- в случае, когда ошибка при учете ФИП превышает  $3\sigma$  фона (где  $\sigma$  – СКО ФИП от его среднестатистического значения) уменьшить ПО примесного элемента в пробе;
- при заводской калибровке серийно производимого прибора использовать не несколько десятков СО, а максимум два, с помощью которых параметры линейного преобразования интенсивности аналитической линии конкретного элемента находятся по алгоритму рекалибровки.

Выявлены условия, при которых применим общепринятый способ проведения рекалибровки (то есть, учета влияния изменения параметров спектрометра на градуировочные кривые при его длительной эксплуатации). А именно, этот алгоритм можно применять только в случае, когда в процессе эксплуатации прибора не изменяются условия формирования интенсивности аналитической линии в плазме, то есть, остаются неизменными параметры источника возбуждения спектра, межэлектродное расстояние, в случае использования специфических плазмообразующих газов – их чистота и т.п. При изменении коэффициента пропускания спектрометра и параметров преобразования интенсивности аналитической линии в электрический сигнал алгоритм также применим.

Таким образом, при разработке эмиссионных спектрометров особое внимание следует уделять стабильности параметров источника возбуждения спектра.

Установлено, что линейная связь между интенсивностями, которые измеряются системой регистрации эмиссионного спектрометра при

изменении их параметров реализуется только в случае, когда коэффициенты пропускания и преобразования интенсивности в электрический сигнал системой регистрации не зависят от интенсивности аналитической линии. В противном случае необходимо увеличивать степень полиномиальной связи между данными интенсивностями, а, следовательно, увеличивать число  $CO$ , необходимых для проведения рекалибровки.

### **ГЛАВА 3 КОРРЕКТИРОВКА ИНТЕНСИВНОСТИ ПРИ ИЗМЕРЕНИЯХ ВБЛИЗИ ВЕРХНЕЙ ГРАНИЦЫ ДИНАМИЧЕСКОГО ДИАПАЗОНА ПРИБОРОВ С ЗАРЯДОВОЙ СВЯЗЬЮ**

В настоящее время чувствительные элементы с зарядовой связью, как линейные, так и матричные, широко используются в различных приборах для измерения интенсивности светового потока различного частотного диапазона.

Динамический диапазон линеек и матриц ПЗС, которые применяются в системах регистрации эмиссионных спектрометров, не превышает величину порядка несколько единиц  $10^4$  [60]. Этого зачастую недостаточно для исследования некоторых типов объектов [187, 190, 194, 201, 231, 232].

Анализ элементного состава веществ с применением эмиссионных спектрометров происходит при определенных параметрах системы возбуждения спектра, времени накопления сигнала, а также методов пробоподготовки, которые подбираются индивидуально для определенного типа проб [126]. Данный набор условий принято называть аналитической методикой. Зачастую в рамках одной методики требуется определение концентрации примесей в диапазоне изменения концентрации, который оказывается порядка или больше динамического диапазона системы регистрации спектрометра [156, 157, 162, 168, 204]. В течение времени регистрации в пикселях приборов с зарядовой связью накапливается заряд. При превышении некоторого значения этого заряда, его электрическое поле начинает влиять на соседние пиксели и изображение аналитической линии начинает «расплываться», а ее амплитуда перестает возрастать (см. рисунок 3.1) [183, 185, 186, 188, 189, 199, 225]. Это и есть верхняя граница интеграла от интенсивности по времени, которое данная система регистрации может зарегистрировать [165, 166, 167, 170].

Таким образом, зачастую возникает ситуация, когда для определения следовых концентраций примесных элементов приходится подбирать условия возбуждения спектра и время накопления сигнала так, чтобы была

возможность регистрации слабых (в силу малой концентрации в плазме соответствующих атомов) аналитических линий. При этих же параметрах источника возбуждения спектра, но большем содержании примесей в пробе и (или) времени накопления сигнала может оказаться, что необходима регистрация интенсивности вблизи значения, соответствующего ее предельному значению.

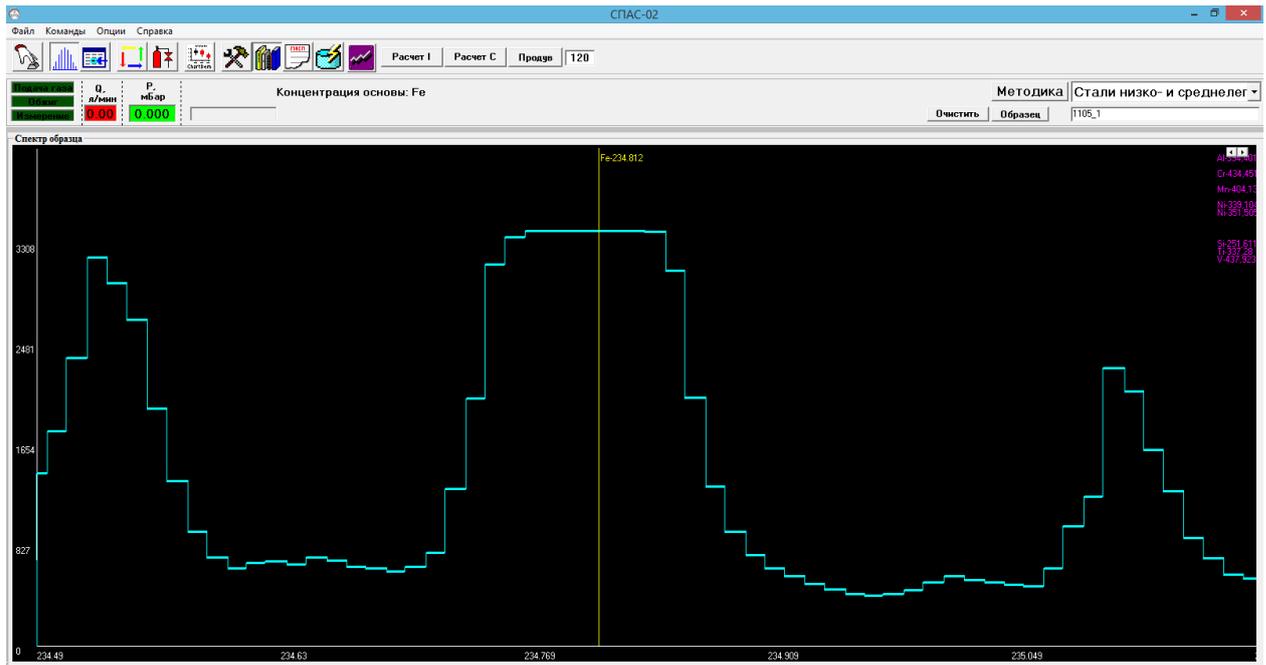


Рисунок 3.1 - Пример регистрации спектральной линии Fe 234,812 при условиях, когда ее зарегистрированная интенсивность превышает верхний предел ПЗС. Окно программного обеспечения эмиссионного спектрометра «СПАС-02»

Как известно, анализ веществ в эмиссионных спектрометрах на содержание конкретного элемента производится с помощью, так называемых, градуировочных кривых – зависимостей интенсивностей (абсолютных или относительных в зависимости от аналитической методики) от концентрации примеси в пробе, формула (3.1):

$$I = I(C), \quad (3.1)$$

где  $I, C$  – интенсивность аналитической линии и концентрация примеси в пробе, соответственно.

Описанный выше эффект приводит к тому, что в области больших концентраций производная  $\frac{dI}{dC}$ , начинает уменьшаться (или, что то же самое,

производная  $\frac{dC}{dI}$  – увеличиваться), что негативно сказывается на качестве измерений (см. рисунок 3.2). Это происходит, очевидно, вследствие отклонения в меньшую сторону измеренной интенсивности аналитической линии от ее истинной величины.

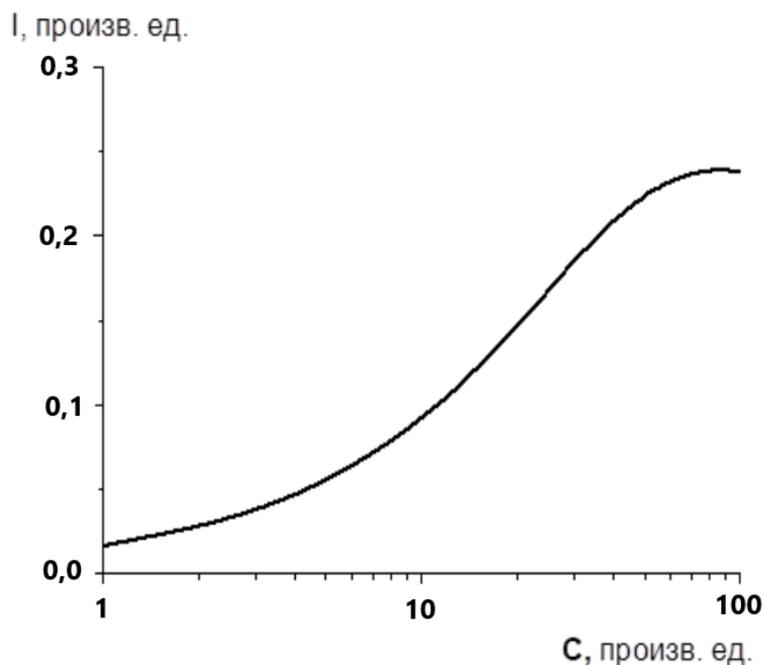


Рисунок 3.2 - Влияние предельно большой интенсивности, которую можно зарегистрировать с помощью ПЗС (область значений концентрации  $C > 60$  произв. ед. на вид градуировочной кривой

Таким образом, исследование возможности корректировки интенсивности аналитической линии при измерениях системами регистрации на приборах с зарядовой связью вблизи верхней границы АС представляется актуальным.

### **3.1 Вывод основных соотношений для корректировки интенсивности аналитической линии**

Для большей наглядности предполагается, что изображение аналитической линии в фокальной плоскости спектрографа на линейном ПЗС занимает  $L$  пикселей. Целесообразно рассмотреть сначала некоторый произвольный пиксел под номером  $n$ . Принимая во внимание поставленную задачу, необходимо, в первую очередь, обратить внимание на пиксели вблизи максимума аналитической линии [206].

Как известно, алгоритм накопления ПЗС-линейкой сигнала в отдельном пикселе состоит в том, что некоторое время, называемое временем накопления, сигнал копится, затем считывается, оцифровывается и суммируется с предыдущими. После завершения определенного числа циклов, называемым числом кадров, результат суммирования делится на число кадров. Это и есть измеренный сигнал в данном пикселе.

Пусть число кадров есть  $M \gg 1$ , и плотность распределения вероятностей интенсивности по кадрам, которая попадает в  $n$ -ый пиксел (то есть, не измеряемой, а действительной интенсивности), подчиняется гауссовскому распределению (3.2):

$$P_n(I_{nk}) = A_n \exp \left[ -\frac{(I_{nk} - \bar{I}_n)^2}{2\sigma_n^2} \right], \quad (3.2)$$

где  $I_{nk}$  – величина интенсивности в течение  $k$ -того кадра в  $n$ -ом пикселе;  $\sigma_n$  – СКО среднего для распределения  $P_n(I_k)$  по кадрам в  $n$ -ом пикселе;  $\bar{I}_n = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M I_{nk}$  – средняя величина интенсивности по  $M$  кадрам в  $n$ -ом пикселе;  $A_n$  – нормировочный множитель.

При этом  $I_{nk}$  изменяется в пределах (3.3):

$$I_{nk} \in [I_{nN}, \infty); I_{nN} \ll \bar{I}_n, \quad (3.3)$$

где  $I_{nN}$  некоторая достаточно малая величина порядка интенсивности ФИП на длине волны, соответствующей расположению  $n$ -го пиксела.

Предполагается, что максимально допустимая интенсивность для данной ПЗС-линейки не зависит от номера пиксела и равна  $I_{max}$ . Предполагается также, что в результате измерения будет получена некоторая средняя интенсивность  $\bar{I}_{nm}$ .

Из качественных соображений ясно, что если  $\bar{I}_n$  существенно меньше, чем  $I_{max}$ , то величины  $\bar{I}_n, \bar{I}_{nm}$  будут близки. При приближении  $\bar{I}_n$  к величине  $I_{max}$  кадры, в которых на пиксел падает излучение интенсивности превышающей  $I_{max}$ , в качестве результата измерения дадут  $I_{max}$ . Таким образом, окажется, что  $\bar{I}_{nm} < \bar{I}_n$ .

Данное обстоятельство необходимо учитывать при проведении измерений. Для этого следует найти связь между величинами  $\bar{I}_{nm}$ ,  $\sigma_n$  и  $\bar{I}_n$ .

Вычисление величины  $\bar{I}_{nm}$  происходит с использованием плотности вероятности (3.2). Необходимо отметить, что, строго говоря, величина  $I_{nk}$  принимает дискретные значения при  $k = 1, 2, \dots, M$ . На практике при проведении измерений с помощью эмиссионных спектрометров, используют число кадров  $M$  порядка нескольких сотен. При этом величина относительной дисперсии  $\Sigma_n = \frac{\sigma_n}{\bar{I}_n}$  обычно не превышает 30-40 % (а, как правило, существенно ниже). Поэтому можно перейти к пределу  $M \rightarrow \infty$  и далее вместо дискретной величины  $I_{nk}$  использовать непрерывную величину  $I_n$ .

Найдем сначала нормировочный множитель  $A_n$  (см. формулу (3.2)). Из соотношения (3.2) имеем:

$$A_n \cdot \sqrt{2}\sigma_n \int_{\frac{I_{nN} - \bar{I}_n}{\sqrt{2}\sigma_n}}^{\infty} \exp(-x^2) dx = 1.$$

С учетом  $I_{nN} \ll \bar{I}_n$  (на практике  $\frac{I_{max}}{I_{nN}} \sim 10^3$ ) и (3.4):

$$\frac{\bar{I}_n}{\sqrt{2}\sigma_n} \sim \frac{I_{max}}{\sqrt{2}\sigma_n} > 2, \quad (3.4)$$

получается (3.5):

$$A_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_n} + O \left\{ \exp \left[ - \left( \frac{\bar{I}_n}{\sqrt{2}\sigma_n} \right)^2 \right] \right\}, \quad (3.5)$$

где  $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{O(x)}{x} = const < \infty; const \neq 0$ .

При наличии ограничения по интенсивности распределение плотности вероятности измеряемых значений  $I_{nmk}$  меняется. Действительно, при действительной интенсивности  $I_{nk} \leq I_{max}$  распределение  $I_{nmk}$  подчиняется соотношению (2) и  $I_{nmk} = I_{nk}$ , если же  $I_{nk} > I_{max}$ , то  $I_{nmk} = I_{max}$ . Таким

образом, плотность вероятности измеряемой величины интенсивности  $P_{nm}(I_{nmk})$  имеет вид:

$$P_{nm}(I_{nmk}) = P_n(I_{nmk})\theta(I_{max} - I_{nmk}) + A_{nm}\delta(I_{nmk} - I_{max}), \quad (3.6)$$

где  $\theta(x) = 0$  при  $x < 0$ ,  $\theta(x) = 1$  при  $x > 0$ ;  $\delta(x)$  – дельта-функция Дирака.

Согласно определению, при наличии максимальной интенсивности  $I_{max}$  измеряемая средняя величина  $\bar{I}_{nm}$  равна (3.7):

$$\bar{I}_{nm} = \int_{I_{nN}}^{I_{max}} x P_{nm}(x) dx. \quad (3.7)$$

С использованием того, что

$$\int_{I_{nN}}^{I_{max}} P_{nm}(x) dx = 1,$$

для постоянной  $A_{nm}$  получается (3.8):

$$A_{nm} = 1 - \int_{I_{nN}}^{I_{max}} P_n(x) dx. \quad (3.8)$$

С использованием (3.4)-(3.8) и пренебрегая вторым слагаемым в формуле (3.5), с той же точностью, что и (3.5), получается (3.9):

$$\begin{aligned} \bar{I}_{nm} = \frac{\bar{I}_n}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( -\frac{I_{max} - \bar{I}_n}{\sqrt{2}\sigma_n} \right) \right] - \frac{\sigma_n}{\bar{I}_n \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\left( \frac{I_{max} - \bar{I}_n}{\sqrt{2}\sigma_n} \right)^2 \right] \\ + \frac{I_{max}}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( -\frac{I_{max} - \bar{I}_n}{\sqrt{2}\sigma_n} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Отсюда окончательно получается уравнение (3.10), связывающее измеренную и действительную интенсивности:

$$\begin{aligned} b_{nm} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( -\frac{\alpha_{nm} - b_{nm}}{\sqrt{2}\Sigma_n b_{nm}} \right) \right] - \frac{\Sigma_n \alpha_{nm}}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\left( \frac{\alpha_{nm} - b_{nm}}{\sqrt{2}\Sigma_n b_{nm}} \right)^2 \right] \\ + \alpha_{nm} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( -\frac{\alpha_{nm} - b_{nm}}{\sqrt{2}\Sigma_n b_{nm}} \right) \right] = 1, \end{aligned} \quad (3.10)$$

где  $\Sigma_n = \frac{\sigma_n}{\bar{I}_n}$  – относительная дисперсия действительной интенсивности;

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-x^2) dx; b_{nm} = \frac{\bar{I}_n}{\bar{I}_{nm}}; b_{nm} \geq 1; \alpha_{nm} = \frac{I_{max}}{\bar{I}_{nm}} > 1.$$

Необходимо отметить, что дисперсии измеряемой и действительной интенсивности  $\sigma_{nm}$ ,  $\sigma_n$ , соответственно, могут существенно отличаться. Это очевидно из следующих соображений. При приближении интенсивности  $\bar{I}_{nm}$  к величине  $I_{max}$ , отдельные интенсивности  $I_{nk}$  для кадров (имеющих некоторый индекс  $k$ ) могут превышать  $I_{max}$ . Для этих кадров измеренные величины  $I_{nmk}$  будут равны  $I_{max}$ , то есть, их распределение не подчиняется соотношению (3.2) с дисперсией  $\sigma_n$ . При проведении измерений на эмиссионном спектрометре на основании массива данных  $I_{nmk}$ ,  $k = 1, 2, \dots, M \gg 1$  по известным формулам вычисляется дисперсия  $\sigma_{nm}$ . В то же время, в уравнение (3.10) входит дисперсия распределения плотности вероятности действительной интенсивности (3.2). Это означает, что в нем содержится две неизвестных величины  $\sigma_n, \bar{I}_n$ , для нахождения которых необходимо найти еще одно уравнение, связывающее экспериментально измеренные и действительные величины  $\sigma_{nm}, \bar{I}_{nm}$  и  $\sigma_n, \bar{I}_n$ , соответственно.

Для этого вычисляется величина  $\sigma_{nm}^2$ , которая по определению равна выражению (3.11):

$$\begin{aligned} \sigma_{nm}^2 &= \int_{I_{nN}}^{I_{max}} (x - \bar{I}_{nm})^2 P_{nm}(x) dx = \\ &= \int_{I_{nN}}^{I_{max}} (x - \bar{I}_{nm})^2 P_n(x) dx \\ &+ \left[ 1 - \int_{I_{nN}}^{I_{max}} P_n(x) dx \right] (I_{max} - \bar{I}_{nm})^2. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Путем вычисления интегралов, входящих в (3.11), получается искомое соотношение в виде (3.12):

$$\begin{aligned}
& \int_{I_{nN}}^{I_{max}} (x - \bar{I}_{nm})^2 P_{nm}(x) dx = \\
& = \sigma_n^2 \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Gamma \left( \frac{3}{2}, \frac{I_{max} - \bar{I}_n}{\sqrt{2}\sigma_n} \right) \right] \\
& - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sigma_n (\bar{I}_n - \bar{I}_{nm}) \exp \left[ - \left( \frac{I_{max} - \bar{I}_n}{\sqrt{2}\sigma_n} \right)^2 \right] \\
& + \frac{(\bar{I}_n - \bar{I}_{nm})^2}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( - \frac{I_{max} - \bar{I}_n}{\sqrt{2}\sigma_n} \right) \right]
\end{aligned} \tag{3.12}$$

при  $I_{max} \geq \bar{I}_n$ ;

$$\left[ 1 - \int_{I_{nN}}^{I_{max}} P_n(x) dx \right] = \frac{1}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( - \frac{I_{max} - \bar{I}_n}{\sqrt{2}\sigma_n} \right) \right].$$

Используя соотношения (3.12), в качестве второго уравнения, связывающего измеренные величины  $\bar{I}_{nm}$ ,  $\sigma_{nm}$  с действительными  $\bar{I}_n$ ,  $\sigma_n$ , получается (3.13):

$$\begin{aligned}
\frac{\Sigma_{nm}^2}{b_{nm}^2} &= \Sigma_n^2 \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \Gamma \left( \frac{3}{2}, \frac{\alpha_{nm} - b_{nm}}{\sqrt{2}\Sigma_n b_{nm}} \right) \right] \\
& - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \Sigma_n (b_{nm} - 1) \exp \left[ - \left( \frac{\alpha_{nm} - b_{nm}}{\sqrt{2}\Sigma_n b_{nm}} \right)^2 \right] \\
& + \frac{(b_{nm} - 1)^2}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( - \frac{\alpha_{nm} - b_{nm}}{\sqrt{2}\Sigma_n b_{nm}} \right) \right] \\
& - \frac{1}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( - \frac{\alpha_{nm} - b_{nm}}{\sqrt{2}\Sigma_n b_{nm}} \right) \right]
\end{aligned} \tag{3.13}$$

при  $\alpha_{nm} \geq b_{nm}$ ;

где  $\Gamma(a, x) = \int_x^\infty t^{a-1} \exp(-t) dt$  – гамма-функция по Лежандру.

Таким образом, уравнения (3.10), (3.13) представляют собой искомую систему уравнений для нахождения действительных интенсивности и дисперсии плотности вероятности ее распределения.

Далее необходимо учесть, что изображение аналитической линии на ПЗС-линейке имеет конечную ширину, составляющую (по основанию) в современных эмиссионных спектрометрах, в зависимости от линейной дисперсии спектрографа, типа ПЗС, оптической схемы (которая определяет форму фокальной поверхности, а значит и степень фокусировки конкретного участка ПЗС) величину порядка 3-10 пикселей [213, 219, 220].

Системы регистрации на ПЗС-линейках, как правило, применяются в спектрографах, построенных по схеме Пашена-Рунге. В эмиссионных спектрометрах обычно используются ПЗС-линейки с минимально возможным размером пиксела по горизонтали и максимальной высотой [116, 117, 215]. Последнее делается для увеличения чувствительности системы регистрации спектрометра. Например, очень распространенной является ПЗС-линейка TCD1304DG компании Toshiba с размерами пиксела 8 x 200 мкм (количество пикселей 3648). Так, эмиссионные спектрометры «СПАС-05» производства компании ООО «Актив», г. Санкт-Петербург, в которых используется TCD1304DG, имеют спектральное разрешение порядка 0,05 нм/мм. Ширина аналитической линии интенсивностью порядка  $(0.5 \div 0.7)I_{max}$  в пикселе, соответствующем центру спектральной линии, по основанию составляет порядка 6-7 пикселей при искровом возбуждении спектра в атмосфере аргона (естественно, ширина линии зависит, в том числе, и от температуры плазмы). Очевидно, что чем ближе величина  $\bar{I}_{nm}$  к  $I_{max}$ , тем существенней будет разница между  $\bar{I}_{nm}$  и  $\bar{I}_n$ . В силу этого рассматриваемый эффект будет существенным для пикселей, которые формируют центр спектральной линии. Ранее число пикселей, формирующих интенсивность  $\bar{I}_{nm}$ , было обозначено через  $K < L$ . Пронумеруем их слева направо. Тогда для действительной интенсивности спектральной линии (3.14)

$$\bar{I}_{0r} = \sum_{n=1}^K \bar{I}_n = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^K \sum_{k=1}^M I_{nk} \quad (3.14)$$

получается соотношение (3.15):

$$\bar{I}_{0r} = \sum_{n=1}^K \bar{I}_{nm} b_n(\bar{I}_{nm}, \Sigma_{nm}), \quad (3.15)$$

где  $b_n(\bar{I}_{nm}, \Sigma_{nm})$  находится из решения системы (3.10), (3.13).

### **3.2 Алгоритм использования разработанной математической модели для модификации программного обеспечения эмиссионного спектрометра**

При использовании в качестве регистрирующих элементов в системе регистрации спектрометра ПЗС-линеек или матриц происходит циклическое накопление сигнала одновременно в каждом пикселе линейки или матрицы в течение определенного времени, называемым кадром. Затем аналоговый сигнал считывается и отправляется в аналого-цифровой преобразователь (АЦП), где преобразуется в цифровой формат, одновременно с этим происходит накопление во время следующего кадра и т.д. Для улучшения статистики измерений (уменьшения СКО) число кадров  $M$ , в зависимости от методики измерений, обычно превышает 100.

Необходимо отметить, что при работе с относительными интенсивностями, когда необходимо вычисление и интенсивности линии сравнения (то есть, подходящим образом выбранной линии основы), коррекцию по разработанной методике достаточно производить только для аналитической линии примесного или легирующего элемента, поскольку интенсивность линии сравнения слабо зависит от их концентрации и заранее выбирается не слишком большой (как правило, не более  $(0.5 \div 0.7)I_{max}$ ).

Алгоритм применения вышеизложенной математической модели заключается в следующем. Сигнал, накопленный в каждом пикселе, который вносит вклад в формирование интенсивности аналитической линии в течение каждого кадра, запоминается. Таким образом, для одной аналитической линии имеется массив данных размерности  $M \cdot K$ . С использованием этих данных вычисляются величины  $\bar{I}_{nm}, \Sigma_{nm}$  по формулам (3.16):

$$\bar{I}_{nm} = \frac{1}{M} \sum_{l=1}^M I_{nml}; \Sigma_{nm} = \sqrt{\frac{1}{(M-1)\bar{I}_{nm}} \sum_{l=1}^M (I_{nml} - \bar{I}_{nm})^2} \quad (3.16)$$

После этого решается система (3.10), (3.13) и находятся действительные параметры  $\bar{I}_n, \Sigma_n; n = 1, \dots, K$  для каждого из пикселей, формирующих интенсивности аналитических линий, которые используются при построении градуировочных графиков.

### 3.3 Обсуждение полученных результатов

Рассматривается поведение величин  $\bar{I}_n, \Sigma_n$  в зависимости от параметров  $\bar{I}_{nm}, \Sigma_{nm}$ . Вполне очевидно, что при  $\bar{I}_n + 3\sigma_n < I_{max}$  будет выполняться соотношение  $\bar{I}_n \approx \bar{I}_{nm}$ . Действительно согласно критерию «трех сигма», при этом 99,73 % всех значений действительной интенсивности по кадрам будет равняться соответствующим значениям измеренной интенсивности. Отсюда можно сделать вывод, что при уменьшении дисперсии  $\sigma_n$  (если  $\bar{I}_n < I_{max}$ ) поправка на рассматриваемый эффект будет уменьшаться и наоборот. При этом, при фиксированной дисперсии  $\sigma_n$  рост интенсивности  $\bar{I}_n$  приводит к увеличению поправки (росту параметра  $b_{nm}$ ) и наоборот. В предельном случае при  $\bar{I}_n < I_{max}$  и  $\sigma_n \rightarrow 0$  или, что то же самое,  $\sigma_{nm} \rightarrow 0$ , получаем  $\bar{I}_n \rightarrow \bar{I}_{nm}$ . Указанные закономерности непосредственно следуют и из решения системы уравнений (3.10), (3.13).

Рассматривается случай, когда  $\bar{I}_n > I_{max}$ . В этом случае отличие измеряемой интенсивности спектральной линии от действительной оказывается больше, чем при  $\bar{I}_n < I_{max}$ . Это происходит потому, что с ростом  $\bar{I}_n$  в каждом пикселе часть величин  $I_{nk} > I_{max}$  ( $k = 1, 2, \dots, M$ ) при измерении не зависят от  $\bar{I}_n$  и оказываются замененными на  $I_{max}$ . Чем больше дисперсия по кадрам  $\sigma_n$  и чем ближе  $\bar{I}_{nm}$  к  $I_{max}$ , тем больше отличие  $\bar{I}_n$  от  $\bar{I}_{nm}$ . Сказанное иллюстрируют данные рисунков 3.3, 3.4, где представлены зависимости величины  $b_n \left( \frac{1}{\alpha_{nm}}, \Sigma_n \right)$  для одного пикселя.

Видно, что при относительной действительной дисперсии по кадрам менее 10 % поправка пренебрежимо мала, если  $\bar{I}_n < 0,95 \cdot I_{max}$ . В то же время, при дисперсии  $\Sigma_n = \frac{\sigma_n}{\bar{I}_n}$  порядка 40 %, пренебрегать поправкой можно лишь при  $\bar{I}_n < 0,75 \cdot I_{max}$ .

Необходимо отметить, что действительная дисперсия  $\sigma_n$  оказывается больше, чем измеренная  $\sigma_{nm}$ . Причины этого обсуждались выше. При этом, очевидно, что с ростом  $\bar{I}_n$  (а, следовательно, и  $\bar{I}_{nm}$ ) это отличие возрастает.

На рисунках 3.5, 3.6 представлены зависимости  $b_{nm} \left( \frac{1}{\alpha_{nm}}, \Sigma_{nm} \right)$ , а на рисунках 3.7, 3.8 –  $\Sigma_n(\bar{I}_{nm}, \Sigma_{nm})$ .

Как и прогнозировалось, с ростом параметра  $\alpha_{nm} = \frac{I_{max}}{\bar{I}_{nm}}$  и увеличением относительной дисперсии измеряемой интенсивности параметр  $b_{nm}$  возрастает. Аналогичное можно сказать и о величине  $\Sigma_n$ . При этом, из сравнения данных рисунков 3.3 и 3.5 следует, что при одном и том же параметре  $\alpha_{nm}$  выполняется неравенство  $b_{nm} \left( \frac{1}{\alpha_{nm}}, \Sigma_{nm} \right) > b_{nm} \left( \frac{1}{\alpha_{nm}}, \Sigma_n \right)$ . Это является следствием того, что, как мы отмечали, справедливо соотношение  $\Sigma_n > \Sigma_{nm}$ .

Было рассмотрено влияние эффекта снижения измеряемой интенсивности для одиночного пиксела.

При оценке влияния рассматриваемого эффекта на измерение интенсивности спектральной линии, необходимо иметь ввиду, что поправка к интенсивности в разных пикселах будет различна. Для иллюстрации разработанного алгоритма рассматривается ситуация, когда спектральная линия по результатам измерений имеет доплеровскую форму. Необходимо отметить, что конкретная форма измеренной интенсивности спектральной линии в данном случае не имеет принципиального значения.

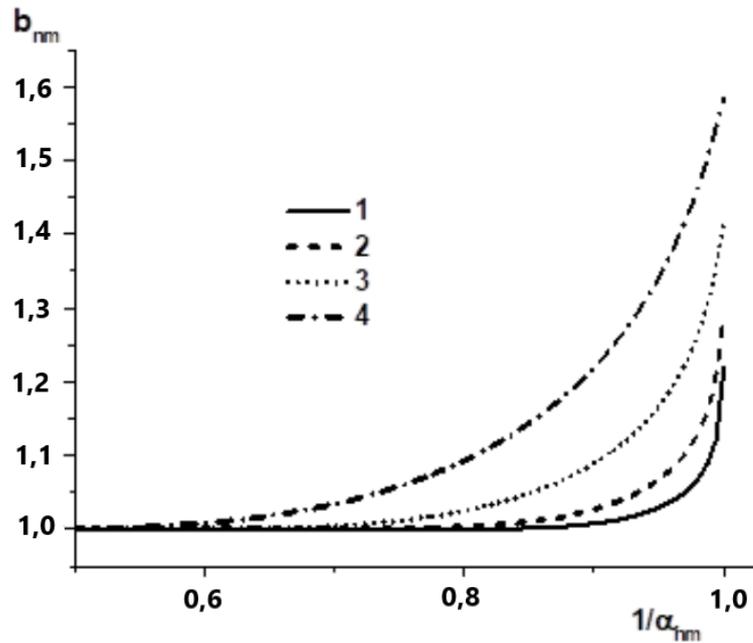


Рисунок 3.3 - Зависимость отношения интенсивностей в одиночном пикселе ПЗС:  $b_{nm} = \frac{\bar{I}_n}{\bar{I}_{nm}}$  от параметра  $\alpha_{nm} = \frac{I_{max}}{\bar{I}_{nm}}$  при различных относительных дисперсиях действительной интенсивности; 1 -  $\Sigma_n = 0,1$ ; 2 -  $\Sigma_n = 0,15$ ; 3 -  $\Sigma_n = 0,25$ ; 4 -  $\Sigma_n = 0,4$

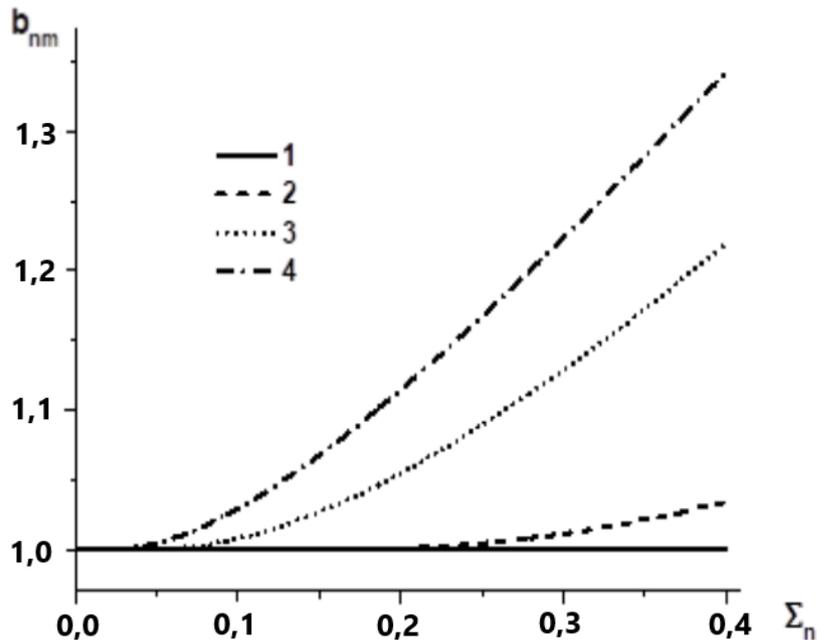


Рисунок 3.4 - Зависимость отношения интенсивностей в одиночном пикселе ПЗС  $b_{nm} = \frac{\bar{I}_n}{\bar{I}_{nm}}$  от относительной дисперсии действительной интенсивности  $\Sigma_n$  при различных параметрах  $\alpha_{nm}$ ; 1 -  $\alpha_{nm} = 0,5$ ; 2 -  $\alpha_{nm} = 0,7$ ; 3 -  $\alpha_{nm} = 0,9$ ; 4 -  $\alpha_{nm} = 0,95$

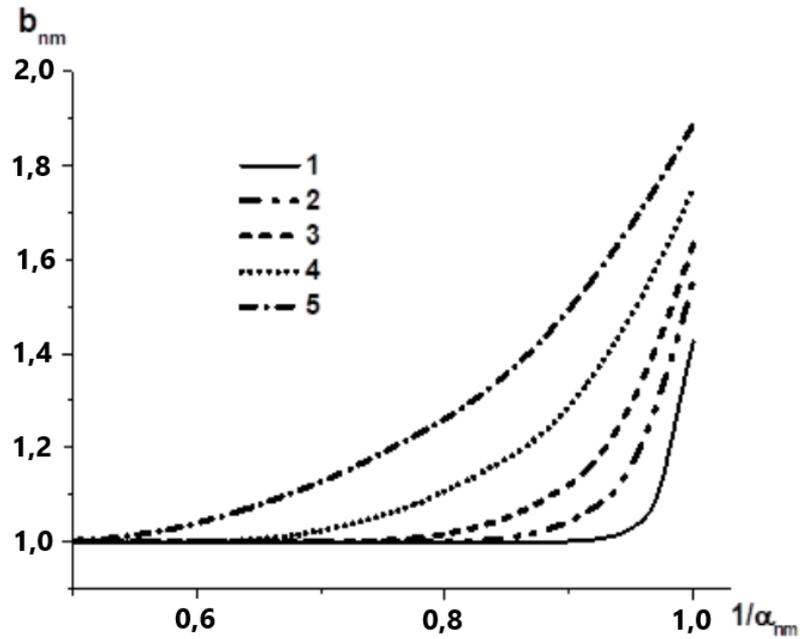


Рисунок 3.5 - Зависимость отношения интенсивностей в одиночном пикселе ПЗС  $b_{nm} = \frac{\bar{I}_n}{\bar{I}_{nm}}$  от параметра  $\alpha_{nm} = \frac{I_{max}}{\bar{I}_{nm}}$  при различных относительных дисперсиях измеренной интенсивности; 1 -  $\Sigma_{nm} = 0,05$ ; 2 -  $\Sigma_{nm} = 0,1$ ; 3 -  $\Sigma_{nm} = 0,2$ ; 4 -  $\Sigma_{nm} = 0,3$ ; 5 -  $\Sigma_{nm} = 0,4$

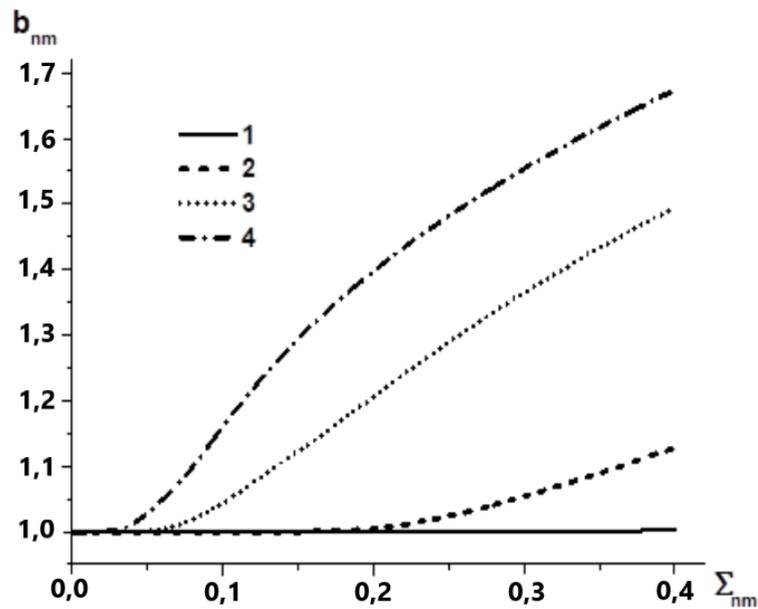


Рисунок 3.6 - Зависимость отношения интенсивностей в одиночном пикселе ПЗС  $b_{nm} = \frac{\bar{I}_n}{\bar{I}_{nm}}$  от относительной дисперсии измеренной интенсивности  $\Sigma_{nm}$  при различных параметрах  $\alpha_{nm}$ ; 1 -  $\frac{1}{\alpha_{nm}} = 0,7$ ; 2 -  $\frac{1}{\alpha_{nm}} = 0,8$ ; 3 -  $\frac{1}{\alpha_{nm}} = 0,9$ ; 4 -  $\frac{1}{\alpha_{nm}} = 0,95$

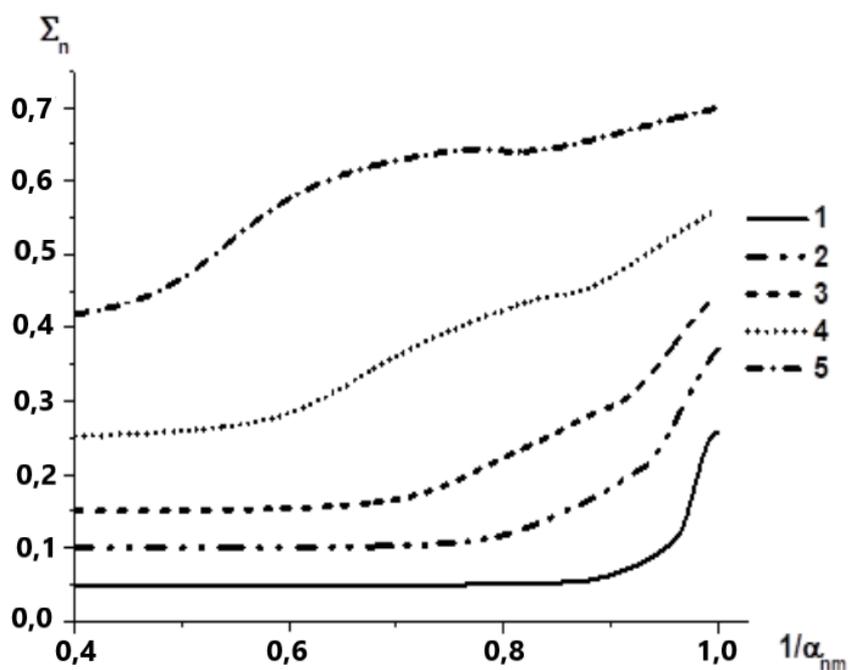


Рисунок 3.7 - Зависимость относительной дисперсии действительной интенсивности в одиночном пикселе ПЗС  $\Sigma_n$  от параметра  $\alpha_{nm}$  при различных дисперсиях измеренной интенсивности  $\Sigma_{nm}$ ; 1 -  $\Sigma_{nm} = 0,05$ ; 2 -  $\Sigma_{nm} = 0,1$ ; 3 -  $\Sigma_{nm} = 0,2$ ; 4 -  $\Sigma_{nm} = 0,3$ ; 5 -  $\Sigma_{nm} = 0,4$

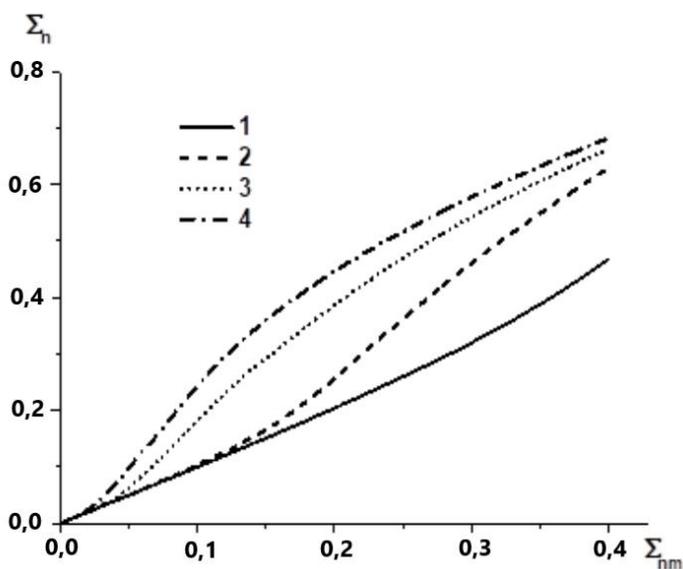


Рисунок 3.8 - Зависимость относительной дисперсии действительной интенсивности в одиночном пикселе ПЗС  $\Sigma_n$  дисперсии измеренной интенсивности  $\Sigma_{nm}$  при различных значениях параметра  $\alpha_{nm}$ ;

$$1 - \frac{1}{\alpha_{nm}} = 0,7; 2 - \frac{1}{\alpha_{nm}} = 0,8; 3 - \frac{1}{\alpha_{nm}} = 0,9; 4 - \frac{1}{\alpha_{nm}} = 0,95$$

Можно констатировать, что полуширина действительной спектральной линии будет меньше, а ширина по основанию – такой же. Действительно, из сделанного анализа следует, что при одинаковой относительной дисперсии

по кадрам поправка к интенсивности снижается при уменьшении самой интенсивности. Таким образом, интенсивность центральных пикселей изображения в результате коррекции вырастет более существенно, чем интенсивность пикселей на крыльях спектральной линии. За счет этого уменьшится полуширина линии.

Ширина же линии по основанию останется той же, поскольку для крайних пикселей, формирующих изображение, в которых интенсивность мала по сравнению с  $I_{max}$ , поправка на рассматриваемый эффект пренебрежимо мала.

Ранее было принято, что ширина измеренной спектральной линии в пикселах по основанию равна  $L$ . Необходимо пронумеровать эти пиксели справа налево от 1 до  $L$ . Предполагается также для простоты, что центр спектральной линии совпадает с центром одного из пикселей, то есть, число  $L$  – нечетное. Под шириной линии по основанию подразумевается такое число пикселей, при котором измеренная интенсивность в первом и последнем (под номером  $L$ ) пикселах составляет  $10^{-3}$  от интенсивности в центре. В современных эмиссионных спектрометрах для анализа, например, металлов и сплавов, и линий, у которых измеренная интенсивность в центральном пикселе порядка величины  $I_{max}$ , это предположение оправдано.

Как упоминалось ранее, при разработке аналитической методики для вычисления интенсивностей аналитических линий в программном обеспечении спектрометров с ПЗС в качестве приемников излучения в системе регистрации, необходимо специальным образом выделить пиксели, интенсивность в которых необходимо суммировать. На рисунке 3.9 в качестве примера приведен вид соответствующего окна программного эмиссионного спектрометра для анализа металлов и сплавов «СПАС-02» (пиксели внутри желтой закрашки на линии Ni 351,505 нм).

Как видно, для низких концентраций Ni (слабой линии) суммируемые пиксели занимают практически всю ширину линии, для высоких концентраций – только центральные пиксели, так как ширина изображения

линии растёт с её интенсивностью. Таким образом, обычно выполняется неравенство  $L > K$ . При симметричном относительно центра линии выделении пикселей, участвующих в формировании интенсивности, число  $K$  также будет нечетным.

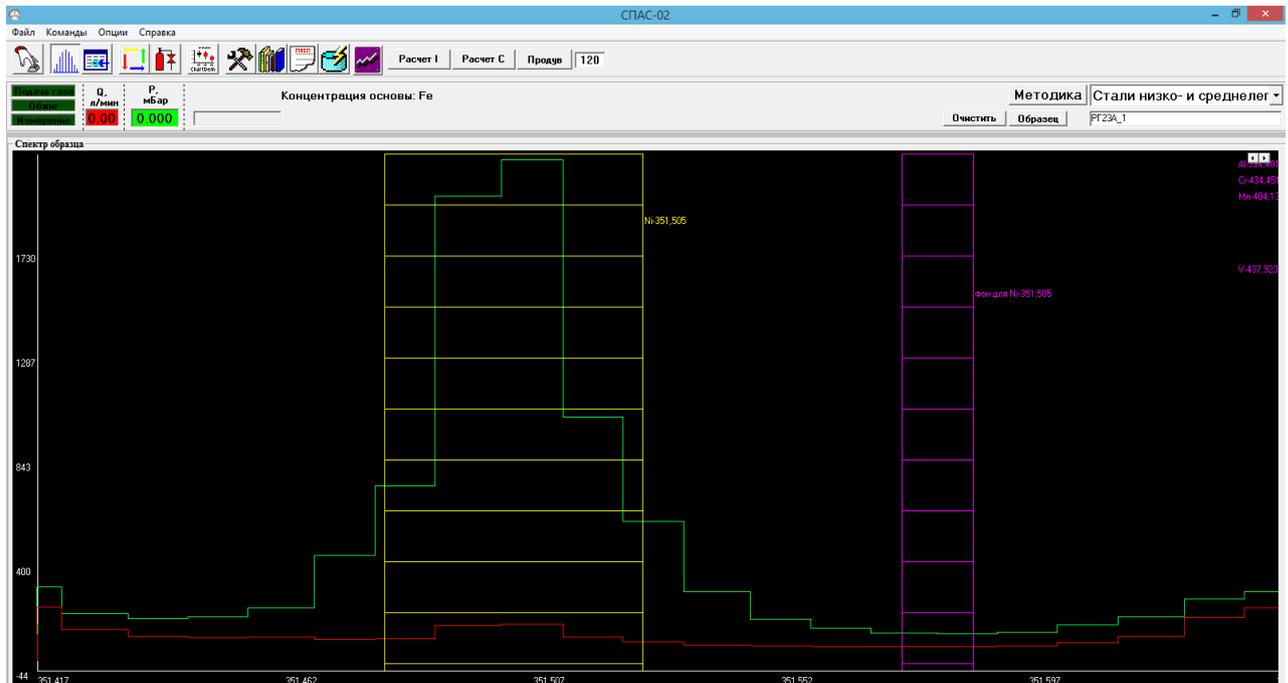


Рисунок 3.9 - Вид соответствующего окна программного обеспечения эмиссионного спектрометра «СПАС-02» в области аналитической линии Ni 351,505 нм; красная линия – СО низколегированной стали 1104 с содержанием 0,094 %; зеленая линия – СО низколегированной стали 1101 с содержанием 3,34%. При определении интенсивности линии суммируются сигналы от пикселей, находящихся внутри желтой закрашки

Для измеренной интенсивности в  $n$ -ом пикселе имеется (3.17):

$$\bar{I}_{nm}(n) = I_0 \exp \left\{ - \left[ \frac{n - \frac{(L-1)}{2}}{\Delta} \right]^2 \right\}; \Delta = \frac{(L-1)}{2\sqrt{3 \cdot \ln(10)}} \quad (3.17)$$

а для измеренной интенсивности линии получается (3.18):

$$\bar{I}_{0M} = I_0 \sum_{n=\frac{L-K}{2}+1}^{\frac{L+K}{2}} \exp \left\{ - \left[ \frac{n - \frac{(L-1)}{2}}{\Delta} \right]^2 \right\}. \quad (3.18)$$

Соответственно, для реальной интенсивности спектральной линии получается (3.19):

$$\bar{I}_{0r} = I_0 \sum_{n=\frac{L-K}{2}+1}^{\frac{L+K}{2}} \exp \left\{ - \left[ \frac{n - \frac{(L-K)}{2}}{\Delta} \right]^2 \right\} b_{nm}; \quad (3.19)$$

$$b_{nm} = b_{nm} \left( \exp \left\{ - \left[ \frac{n - \frac{(L-1)}{2}}{\Delta} \right]^2 \right\}, \Sigma_{nm} \right)$$

Для простоты при расчетах принято, что относительные дисперсии  $\Sigma_{nm}$  не зависят от номера кадра и равны величине  $\Sigma_{0m}$ .

На рисунке 3.10 представлены результаты расчета по формулам (3.17)-(3.19) зависимости величины  $b_0 = \frac{\bar{I}_{0r}}{\bar{I}_{0M}}$  для  $L = 7; K = 3$  (типичные значения для современных эмиссионных спектрометров, предназначенных для анализа металлов и сплавов) от параметра  $\alpha_{4m}$  (то есть, параметра  $\alpha_{nm}$ , рассчитанного для центрального пиксела, который при  $L = 7$  имеет номер 4) при разных относительных дисперсиях  $\Sigma_{0m}$ .

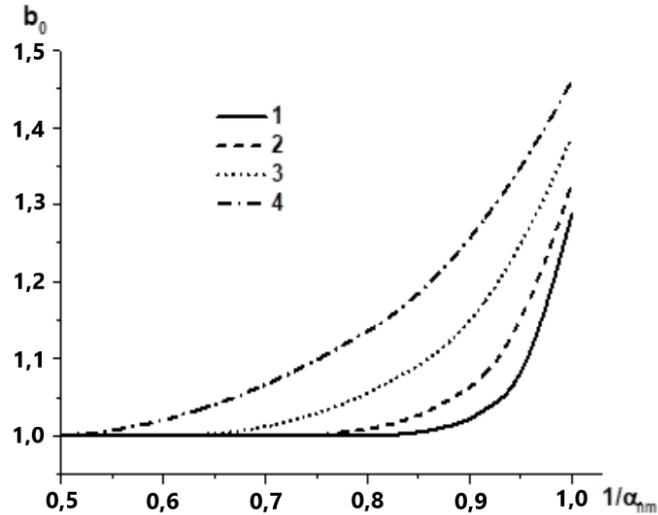


Рисунок 3.10 - Зависимость отношения интенсивностей спектральной линии  $b_0 = \frac{\bar{I}_{0r}}{\bar{I}_{0M}}$  от параметра  $\alpha_{nm} = \frac{I_{max}}{I_{nm}}$  при различных относительных дисперсиях измеренной интенсивности;  $L = 7; K = 3$ ;  $1 - \frac{1}{\alpha_{nm}} = 0,6$ ;  $2 - \frac{1}{\alpha_{nm}} = 0,7$ ;  $3 - \frac{1}{\alpha_{nm}} = 0,9$ ;  $4 - \frac{1}{\alpha_{nm}} = 0,95$

Из сравнения этих данных с данными рисунка 3.5 видно, что при прочих равных условиях, выполняется неравенство  $b_0 < b_{4m}$ .

Аналогичное можно сказать и о результатах расчетов величины  $b_0$ , приведенных на рисунке 3.11 (зависимости от  $\Sigma_{0m}$  при разных  $\alpha_{4m}$ ). Причина этого, как упоминалось ранее, в уменьшении рассматриваемого эффекта при удалении от центра линии вследствие уменьшения интенсивности в соответствующих пикселах по мере удаления от центра линии.

На рисунке 3.12 показаны контуры линий, зарегистрированных системой регистрации на ПЗС-линейках и восстановленных по вышеизложенному алгоритму для нашей модельной задачи при  $L = 5; \Sigma_{0m} = 0,4; b_{3m} = 0,95$  и  $L = 9; \Sigma_{0m} = 0,4; b_{5m} = 0,95$ . Как и указывалось, при одинаковой ширине по основанию измеренный и восстановленный контуры имеют различную полуширину. Причины этого обсуждались выше.

Для центрального пиксела рассматриваемый эффект максимален, поэтому падает полуширина. При этом, для крайних пикселей эффект практически равен нулю, что обеспечивает одинаковую ширину по основанию зарегистрированного и действительного контуров.

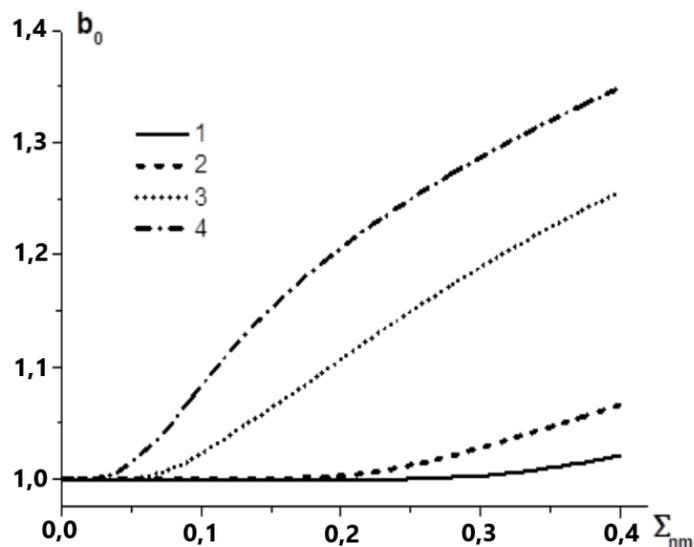


Рисунок 3.11 - Зависимость отношения интенсивностей спектральной линии  $b_0 = \frac{\bar{I}_{0r}}{\bar{I}_{0M}}$  от относительной дисперсии измеренной интенсивности  $\Sigma_{nm}$ ;  $L = 7; K = 3$ ; 1 -  $\Sigma_{nm} = 0,1$ ; 2 -  $\Sigma_{nm} = 0,15$ ; 3 -  $\Sigma_{nm} = 0,25$ ; 4 -  $\Sigma_{nm} = 0,4$

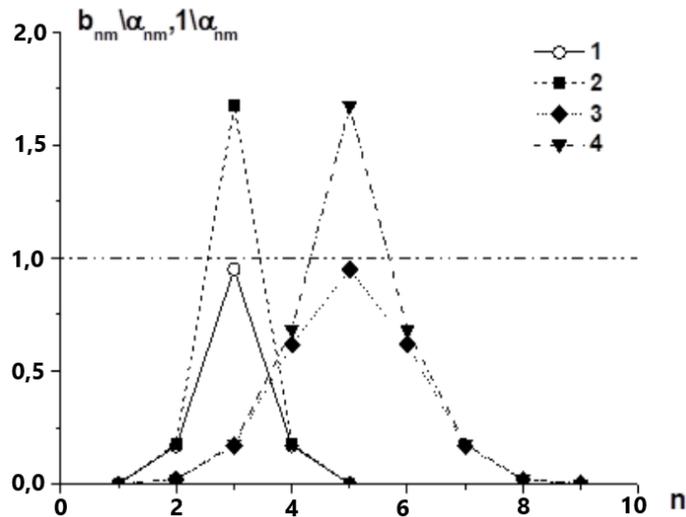


Рисунок 3.12 - Восстановление реального контура спектральной линии  $\frac{\bar{I}_n}{I_{max}}$  с помощью разработанного алгоритма по измеренному контуру  $\frac{\bar{I}_{nm}}{I_{max}}$ ; 1 –  $\frac{1}{\alpha_{nm}} = \frac{\bar{I}_{nm}}{I_{max}}, L = 5$ ; 2 –  $\frac{b_{nm}}{\alpha_{nm}} = \frac{\bar{I}_n}{I_{max}}, L = 5$ ; 3 –  $\frac{1}{\alpha_{nm}} = \frac{\bar{I}_{nm}}{I_{max}}, L = 9$ ; 4 –  $\frac{b_{nm}}{\alpha_{nm}} = \frac{\bar{I}_n}{I_{max}}, L = 9$

На рисунке 3.13 приведены градуировки для анализа содержания алюминия в сталях, построенные с применением разработанного алгоритма и без него. Видно, что диапазон определяемых концентраций существенно расширен.

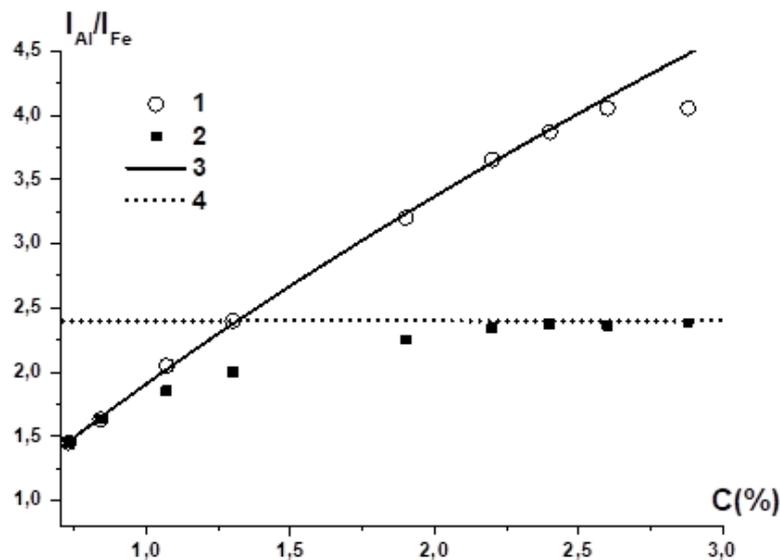


Рисунок 3.13 - Применение разработанной методики на примере определения концентрации Al в сталях в области больших концентраций; 1 – обработка данных по предложенному алгоритму; 2 – обработка данных по обычному алгоритму без коррекции блуминга; 3 – градуировочная кривая с применением разработанной методики коррекции интенсивности; 4 – предельная относительная интенсивность аналитической линии Al I 394,4 нм (линия сравнения – Fe I 389,57 нм) для используемой ПЗС TCD1304DG.

### 3.4 Выводы к главе 3

Основные полученные результаты:

- разработан математический алгоритм коррекции измеряемой интенсивности аналитических линий вблизи верхнего предела ПЗС;
- разработан алгоритм обработки данных системы регистрации на ПЗС-линейках (ПЗС-матрицах) который может быть реализован в программном обеспечении современных эмиссионных спектрометров;
- показано, что при значительной относительной дисперсии по кадрам (20 % и более), коэффициент коррекции может достигать 1,6;
- выяснено, что действительная дисперсия распределения интенсивностей аналитических линий по кадрам может превосходить полученную по результатам измерений в полтора раза;
- показано, что полуширина контура зарегистрированной спектральной линии превышает ее реальный контур;
- все обнаруженные закономерности интерпретированы в рамках построенных алгоритма и математической модели.

Данные результаты позволяют модифицировать программное обеспечение эмиссионных спектрометров, использующих в качестве регистрирующих элементов ПЗС-линейки или ПЗС-матрицы, для коррекции градуировочных кривых в области больших концентраций легирующих элементов.

## **ГЛАВА 4 УЧЕТ ВЛИЯНИЙ «ТРЕТЬИХ» ЭЛЕМЕНТОВ НА ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНЫХ КРИВЫХ В ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ. НЕЛИНЕЙНАЯ ТЕОРИЯ**

Независимо от типа эмиссионного спектрометра, при определении элементного состава веществ обнаруживается, что АС системы регистрации определяемого элемента зачастую зависит от концентрации в анализируемом веществе ряда других элементов [21-23, 33-35]. С точки зрения причин этого явления, данные ситуации можно условно разбить на четыре группы [79-84, 104-110, 136, 137]:

1) при работе с относительными интенсивностями (см. выше) – изменение концентрации элемента-основы (тж. матрицы) при различной концентрации определяемых элементов-примесей;

2) наложение спектральной линии определяемого элемента и линии другого элемента на фокальной поверхности спектрального прибора спектрометра;

3) изменение физико-химических свойств анализируемого вещества (структуры, строения кристаллической решетки, температур плавления и испарения и пр.) при изменении концентрации влияющего элемента, в результате чего изменяется скорость поступления атомов вещества в зону оптического возбуждения;

4) изменение параметров системы оптического возбуждения из-за присутствия атомов влияющих элементов в зоне возбуждения, например, температуры электронов плазмы при использовании дугового или различных типов искрового разрядов.

Необходимо отметить, что первая и вторая причины, как правило, устраняются соответствующим выбором аналитической линии определяемого элемента и простым вычислением точного содержания атомов основы на основании измерения относительных интенсивностей примесных и легирующих элементов, соответственно.

Факторами, непосредственно влияющими на процессы поступления в активную зону и оптического возбуждения атомов определяемых элементов, являются пп. 3) и 4). Далее под проблемой влияния «третьих» элементов будут подразумеваться именно эти причины зависимости АС от содержания других элементов в анализируемом веществе.

Примером таких влияний, например, в цветных сплавах может служить влияние содержания цинка и кремния при анализе с помощью искровых спектрометров сплавов на медной основе [6] и влияние содержания меди на определение цинка, железа, магния и марганца [34, 174] при анализе алюминиевых сплавов. Аналогично, при анализе черных сплавов, обнаруживается ряд элементов, существенно влияющих на результаты эмиссионного анализа в силу причин 3), 4) [11, 33, 35, 125]. При анализе веществ с использованием метода испарения из кратера графитового электрода наблюдается влияние элементов с более низкой температурой кипения, чем у углерода на интенсивность аналитических линий других примесей, что вызвано снижением скорости поступления атомов пробы в зону разряда [11, 14] при увеличении концентрации таких элементов.

Для учета влияния «третьих» элементов на результаты анализа применяются различные способы [3, 5, 11, 39, 50, 51, 86, 88, 149]:

- математические методы расчета поправок;
- методы, корректирующие способ измерения АС;
- методы, использующие оптимизацию измерения АС;
- методы преобразования спектра (Фурье-преобразование, дифференцирование спектра и т.д.).

Наиболее удобный из вышеперечисленных и не связанный с изменением методики пробоподготовки и условий анализа, усложнением оптической схемы прибора и ужесточением требований к оптическим материалам способ – метод расчета поправок [202]. Однако, существующие математические методы обладают рядом недостатков. Наиболее существенный из них – априорно принимаемая линейная

зависимость величины соответствующей поправки от концентрации (или, в других модификациях, от интенсивности аналитической линии) влияющего и определяемого элемента (см. формулу (Д.4) Приложения Д). С учетом сложности физико-химических процессов эмиссии атомов примесных и легирующих элементов из анализируемого вещества (процессы перестройки кристаллической структуры, диффузии, плавления, испарения, взрывной эмиссии и т.п.) и процессов, определяющих зависимость параметров плазмы (при использовании для оптического возбуждения плазменных разрядов различного типа) от состава плазмообразующего газа, совершенно очевидно, что эта линейная зависимость не соответствует реальной и, в общем случае, может лишь качественно и лишь частично – количественно учесть наблюдаемые эффекты влияния «третьих» элементов. В работе [34] отмечается, что проблема учета влияния «третьих» элементов «...на сегодняшний день в общем случае решения не имеет».

Вышесказанное приводит к тому, что при калибровке спектрометров для анализа веществ с примесными и легирующими элементами, концентрация которых изменяется в больших пределах (2-4 порядка), приходится выбирать различные параметры системы возбуждения и атомизации пробы, то есть, разрабатывать отдельные специальные аналитические методики сравнительно узких групп сплавов. Так, анализ на искровых эмиссионных спектрометрах низколегированных, быстрорежущих и высоколегированных сталей необходимо проводить при различных параметрах генератора искры, системы регистрации и использовать различные аналитические линии и линии сравнения. В то же время, при адекватной коррекции влияний «третьих» элементов в данном случае можно было бы обойтись одной методикой. Это, очевидно, экономит временные и материальные ресурсы при производстве спектрометров.

Таким образом, в настоящее время актуальным является разработка метода учета влияния «третьих» элементов, адекватно описывающего влияния «третьих» элементов на результаты эмиссионного спектрального анализа.

#### 4.1 Вывод основных соотношений

В Приложении Г изложен традиционный метод учета влияния «третьих» элементов, некоторые формулы которого понадобятся при обсуждении.

Предполагается, что имеется  $M$  эталонов, в каждом из которых известно  $N$  элементов. Пусть реализуется ситуация, при которой определяемая по аналитической методике концентрация  $i$ -того элемента  $C_i$  зависит не только от интенсивности его аналитической линии  $I_i$ , но и от концентраций (а значит, и от интенсивностей аналитических линий) других элементов. Предполагается, что этих элементов  $V < N$  и производится их нумерация от  $m$  до  $m + V - 1$ . При этом очевидно, что (4.1):

$$m + s \neq i, \text{ где } s = 0, \dots, V - 1. \quad (4.1)$$

Предполагается также, что зависимость определяемого  $i$ -того элемента от интенсивностей  $I_i$  аналитической линии определяемого и  $I_m, \dots, I_{m+V-1}$  влияющих элементов имеет вид (4.2):

$$C_i = \Phi_i \left( I_i + \sum_{k=m}^{m+V-1} d_{ik} I_k, I_m, \dots, I_{m+V-1} \right), \quad (4.2)$$

где  $d_{ik}$  – пока неизвестные безразмерные численные коэффициенты, а зависимость функции  $\Phi_i(I_i + \sum_{k=m}^{m+V-1} d_{ik} I_k, I_m, \dots, I_{m+V-1})$  от аргументов  $I_m, \dots, I_{m+V-1}$  пока не определена. Форма первого аргумента функции в правой части соотношения (4.2)  $I_i + \sum_{k=m}^{m+V-1} d_{ik} I_k$  имеет простой физический смысл. А именно, она учитывает возможные спектральные наложения и зависимость фона в месте расположения аналитической линии определяемого элемента от наличия в плазме влияющих элементов. Для простоты эта зависимость принимается линейной по интенсивности влияющих элементов  $I_k$ . В современных эмиссионных спектрометрах при спектральных наложениях

линий элементов, влияющих на интенсивность линии определяемого элемента, реальная зависимость, по-видимому, близка к линейной [205, 217].

Зависимость же интенсивности фона плазмы от интенсивностей линий влияющих элементов (которые определяются их концентрациями) напротив – более сложная. Будем считать, что эта зависимость разложима в ряд Тейлора при  $I_k = 0$  и, таким образом, в (4.2) учтен первый член этого ряда. Если говорить строго, возможно, что коэффициент при линейной по  $I_k$  члене ряда Тейлора равен нулю и этот ряд начинается с  $I_k^2$ .

При отсутствии спектральных наложений и зависимости фона аналитической линии определяемого элемента от концентрации в плазме влияющих элементов  $d_{ik} \equiv 0$  и в (4.2) следует писать  $\Phi_i(I_i, I_k)$ .

Вполне очевидно, что выполняется тождество (4.3):

$$\Phi_i \left( I_i + \sum_{k=m}^{m+V-1} d_{ik} I_k, I_m, \dots, I_{m+V-1} \right)_{I_k=0, k=m \dots m+V-1} \equiv F_i(I_i). \quad (4.3)$$

То есть,  $F_i(I_i)$  представляет собой зависимость концентрации  $i$ -го элемента от интенсивности его аналитической линии в отсутствие влияния «третьих» элементов. Предполагается, что влияния «третьих» элементов аддитивны и сначала рассматривается случай одного влияющего элемента с некоторым номером  $k$  ( $m \leq k \leq m + V - 1$ ), выражение (4.4):

$$C_i = \Phi_i(I_i + d_{ik} I_k, I_k). \quad (4.4)$$

Необходимо отметить, что, как правило, в эмиссионном спектральном анализе функция  $F_i(I_i)$  представляется в виде полинома степени  $N_0 \leq 4$ .

Разложим функцию (4.4) двух переменных  $\Phi_i(Y_{ik}, I_k)$ , где  $Y_{ik} = I_i + d_{ik} I_k$  в двойной ряд Тейлора в точке  $I_k = 0$ ;  $Y_{ik} = I_i$ . Разлагая  $\Phi_i(Y_{ik}, I_k)$  при постоянной величине  $Y_{ik}$ , получается (4.5):

$$\Phi_i(Y_{ik}, I_k) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \frac{\partial^l \Phi_i(Y_{ik}, I_k)}{\partial I_k^l} \Big|_{I_k=0} I_k^l. \quad (4.5)$$

Теперь рассмотрим функцию  $\psi_{lik} = \frac{\partial^l \Phi_i(Y_{ik}, I_k)}{\partial I_k^l} \Big|_{I_k=0}$  и разложим ее в ряд

Тейлора при  $Y_{ik} = I_i$ . Тогда получается (4.6):

$$\psi_{lik} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{\partial^n \psi_{lik}(x)}{\partial x^n} \Big|_{x=I_i} (Y_{ik} - I_i)^n. \quad (4.6)$$

Таким образом, (4.5) с учетом (4.6) после изменения очередности суммирования принимает вид (4.7):

$$\Phi_i(Y_{ik}, I_k) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{1}{l!} \frac{\partial^{n+l} \Phi_i(I_i, I_k)}{\partial I_i^n \partial I_k^l} \Big|_{I_k=0} (Y_{ik} - I_i)^n I_k^l. \quad (4.7)$$

Рассмотрим произвольное слагаемое  $\psi_n(Y_{ik}, I_k)$  внешней суммы (4.7), т.е. (4.8):

$$\psi_n(Y_{ik}, I_k) = \frac{(Y_{ik} - I_i)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial I_i^n} \left\{ F_i(I_i) + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l!} \frac{\partial^l \Phi_i(I_i, I_k)}{\partial I_k^l} \Big|_{I_k=0} I_k^l \right\}. \quad (4.8)$$

Пусть  $F_i(I_i)$  – полином степени  $N_0$ . Предположим, что при любых концентрациях влияющих элементов зависимость  $\Phi_i(Y_{ik}, I_k)$  от аргумента  $Y_{ik}$  описывается также полиномом степени  $N_0$ . Это означает, что выполняется (4.9):

$$\Phi_i(I_i, I_k) = \sum_{r=0}^{N_0} a_r^{(ik)}(I_k) I_i^r, \quad (4.9)$$

где  $a_r^{(ik)}(I_k)$  – некоторые функции интенсивности  $I_k$ , и  $a_r^{(ik)}(0) = a_r$ . Можно отметить, что реальный вид функций  $a_r^{(ik)}(I_k)$  обусловлен зависимостью от концентрации влияющего элемента констант скоростей процессов выхода атомов определяемого элемента из пробы в плазму, а также условий в плазме, определяющих процессы генерации и переноса излучения аналитической линии этого элемента. Предполагается, что эти функции разложимы в ряд Тейлора в точке  $I_k = 0$ . С учетом того, что рассматриваются примесные концентрации определяемого и влияющих элементов, то есть, эти концентрации в известной степени малы, можно ограничиться в данном разложении членом степени  $M_0$  по  $I_k$ , то есть (4.10):

$$a_r^{(ik)}(I_k) = \sum_{q=0}^{M_0} \frac{1}{q!} A_q^{(ikr)} I_k^q, \quad (4.10)$$

где  $A_r^{(ikl)}$  – некоторые постоянные;  $M_0$  – некоторое (пока неопределенное целое число). Используя (4.9), (4.10) с учетом  $Y_{ik} - I_i = d_{ik}I_k$  можно переписать (4.8) в виде (4.11):

$$\psi_n(Y_{ik}, I_k) = \frac{(d_{ik}I_k)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial I_i^n} \left\{ F_i(I_i) + \sum_{r=0}^{N_0} \sum_{l=1}^{M_0} \frac{A_l^{(ikr)} I_k^l I_i^r}{l!} \right\}, \quad (4.11)$$

а (4.7) – в виде (4.12):

$$\Phi_i(Y_{ik}, I_k) = \sum_{n=0}^{N_0} (d_{ik}I_k)^n \left\{ \frac{1}{n!} \frac{\partial^n F_i(I_i)}{\partial I_i^n} + \sum_{r=n}^{N_0} \sum_{l=1}^{M_0} \frac{A_l^{(ikr)} I_k^l}{l!} \frac{I_i^{r-n}}{(r-n)!} \right\}. \quad (4.12)$$

Следует напомнить, что соотношение (4.7) справедливо при произвольной зависимости  $\Phi_i(Y_{ik}, I_k)$  от аргументов  $Y_{ik}, I_k$ , а (4.12) – при выполнении (4.9) и (4.10).

Далее во всех формулах принято, что  $F_i(I_i)$  – полином степени  $N_0$  и выполняются соотношения (4.9) и (4.10). Тогда аналог формулы (Г.4) (линейный алгоритм учета влияний «третьих» элементов) для влияющего элемента под номером  $k = m + s$  и определяемого элемента под номером  $i$  имеет вид (4.13):

$$\begin{aligned} \phi_i^s(I_i, I_k) &= \Phi_i(Y_{ik}, I_k) - F_i(I_i) = \\ &= \sum_{n=1}^{N_0} d_{ik}^n \left\{ \frac{I_k^n}{n!} \frac{\partial^n F_i(I_i)}{\partial I_i^n} + \sum_{r=n}^{N_0} \sum_{l=1}^{M_0} \frac{A_l^{(ikr)} I_k^{l+n}}{l!} \frac{I_i^{r-n}}{(r-n)!} \right\} \\ &+ \sum_{l=1}^{M_0} \frac{A_l^{(ik0)} I_k^l}{l!}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Таким образом, в рассматриваемой ситуации аналог соотношения (П5.4) содержит  $M_0 \cdot (N_0 + 1) + 1$  постоянных, формула (4.14):

$$d_{ik}, A_1^{(ik0)}, \dots, A_{M_0}^{(ik0)}; A_1^{(ik1)}, \dots, A_{M_0}^{(ik1)}; \dots; A_1^{(ikN_0)}, \dots, A_{M_0}^{(ikN_0)}. \quad (4.14)$$

Для их нахождения следует, как и в линейном случае, минимизировать функционал, аналогичный определенному формулой (Г.5). Необходимо сначала внести некоторые поправки в соотношение (Г.5). Дело в том, что при применении данных результатов к конкретным методам определения элементного состава веществ, например, для построения методик эмиссионного спектрального анализа, диапазон концентраций определяемого элемента может составлять величину 3-4 порядка. В этом случае слагаемые суммы в формуле (Г.5), относящиеся к нижним значениям концентраций, практически не будут вносить вклад в минимизируемый функционал  $S_i$ . Поэтому вводится модифицированный функционал  $S_i^k$  по формуле (4.15):

$$S_i^k = \sum_{j=1}^M \frac{[C_i^{(j)} - \Phi_i(Y_{ik}^{(j)}, I_k^{(j)})]^2}{C_i^{(j)^2}} \frac{1}{W_{ij}}, \quad (4.15)$$

представляющий сумму квадратов относительного отклонения расчетных концентраций от их паспортных значений. В отличие от  $S_i$ , представляющего сумму квадратов абсолютных отклонений с учетом статистических весов точек, в функционал  $S_i^k$  наибольший вклад вносят точки с максимальной систематической относительной ошибкой независимо от абсолютного значения концентрации определяемого элемента в данной точке, что, на взгляд автора, является методически верным. Система уравнений для минимизации функционала  $S_i^k$ , формулы (4.16)

$$\frac{\partial S_i^k}{\partial A_l^{(ikr)}} = 0; \quad l = 1, \dots, N_0; \quad r = 1 \dots M_0 \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial S_i^k}{\partial d_{ik}} = 0$$

принимает вид (4.17):

$$\sum_{j=1}^M \frac{[\Phi_i(Y_{ik}^{(j)}, I_k^{(j)}) - C_i^{(j)}] I_k^{(j)^l}}{C_i^{(j)^2} l! W_{ij}}; \quad l = 1, \dots, M_0 \quad (4.17)$$

$$\sum_{j=1}^M \frac{[\Phi_i(Y_{ik}^{(j)}, I_k^{(j)}) - C_i^{(j)}]}{C_i^{(j)2}} \sum_{n=1}^r d_{ik}^n \frac{I_k^{(j)l+n}}{l!} \frac{I_i^{(j)r-n}}{(r-n)!}; \quad l = 1, \dots, M_0;$$

$$r = 1, \dots, N_0$$

$$\sum_{j=1}^M \frac{[\Phi_i(Y_{ik}^{(j)}, I_k^{(j)}) - C_i^{(j)}]}{C_i^{(j)2} W_{ij}} \sum_{n=1}^{N_0} \frac{1}{(n-1)!} \frac{\partial^n F_i(I_i)}{\partial I_i^n} \Big|_{I_i=I_i^{(j)}} d_{ik}^{n-1} I_k^{(j)n}$$

и состоит, как и говорилось выше, из  $M_0 \cdot (N_0 + 1) + 1$  нелинейных алгебраических уравнений. При этом выполняется соотношение (4.18):

$$\Phi_i(Y_{ik}^{(j)}, I_k^{(j)}) - C_i^{(j)} = \phi_i^s(I_i^{(j)}, I_k^{(j)}) + F_i(I_i^{(j)}) - C_i^{(j)}, \quad (4.18)$$

а  $\phi_i^s(I_i^{(j)}, I_k^{(j)})$  дается соотношением (4.13). Индексы  $i, k, j$  относятся к определяемому, влияющему элементам и номеру эталона, соответственно.

Константы  $d_{ik}, A_l^{(ikr)}$ , найденные из системы (4.17), и дают решение поставленной задачи.

Следует отметить, что эта система при  $N_0 > 0$  не является линейной из-за наличия коэффициента  $d_{ik}$ . В этом случае возможно только ее численное решение.

В заключение этого раздела необходимо сформулировать соображения, по которым следует выбирать параметр  $M_0$ . Данный параметр представляет собой степень старшего по интенсивности влияющего элемента члена в разложении параметров  $a_r^{(ik)}(I_k)$  по степеням  $I_k$  (см. соотношение (4.10)). Предполагается, что этот ряд сходится. Это в случае знакопостоянной последовательности  $A_l^{(ikr)}$  предусматривает убывание этих коэффициентов с ростом  $l$  как  $o\left(\frac{1}{l}\right)$ , где

$$\frac{o(x)}{x} \xrightarrow{x \rightarrow 0} 0.$$

Возрастание параметра  $M_0$  означает увеличение числа параметров, подлежащих определению. При фиксированном числе эталонов это приводит к тому, что на один определяемый коэффициент приходится все меньше экспериментальных точек, то есть, меньше физически значимой информации.

При нулевой случайной ошибке измерения  $I_i, I_k, C_i$  максимальное количество параметров может быть достаточно велико (равно числу стандартных образцов). Реально в эмиссионном анализе относительная ошибка измерения относительных интенсивностей, например, при анализе металлов и сплавов, лежит в промежутке от нескольких десятых до 50 % в зависимости от концентрации. Многочисленные расчеты показывают, что с ростом относительной ошибки при фиксированном количестве параметров растет их неопределенность. То есть, если генерировать массивы интенсивности с помощью генератора случайных чисел с определенной дисперсией, и, решая систему (4.17) находить параметры  $d_{ik}, A_l^{(ikr)}$ , то разброс значений одного и того же параметра растет с увеличением этой дисперсии. Для того, чтобы максимальная относительная ошибка определения параметров не превосходила 5 %, достаточно, чтобы число параметров  $L_0$  и число образцов  $M$  были связаны эмпирическим соотношением (4.19):

$$K \left( \left| \frac{\Delta I_i}{I_i} \right| \right) \cdot (1 + L_0) \leq M, \quad (4.19)$$

где  $\left| \frac{\Delta I_{i,k}}{I_{i,k}} \right|$  – максимальная относительная ошибка измерения интенсивностей  $I_i, I_k$ . При этом выполняется:  $K(0,05) \approx 6$ ;  $K(0) = \frac{1}{1 + \frac{1}{L_0}}$ .

Как нетрудно показать, средние значения определяемых из системы (4.17) параметров получаются при использовании в ней средних значений интенсивности по результатам параллельных измерений.

Необходимо обсудить подробнее некоторые отличия общего подхода от обычно принятого, изложенного в первой части работы (будем называть его эмпирическим). При использовании эмпирического подхода функция  $\phi_i^s(I_i, I_k)$  линейна по интенсивности  $I_k$  и произведению  $I_i \cdot I_k$ . При использовании общего подхода максимальные степени  $I_k$  и  $I_i$ , от которых зависит эта функция, зависят от величин  $N_0$  и  $M_0$ , определенных выше. Максимальная степень интенсивности  $I_k$  равна  $N_0 + M_0$ , и, таким образом, не может быть менее 2, а  $I_i$  – равна  $N_0$ . Так, при  $N_0 = 3$  и  $M_0 = 2$  получаются

степень  $I_k - 5$  и степень  $I_k - 3$ , соответственно. Это принципиальное отличие двух вышеизложенных подходов. Кроме того, при эмпирическом подходе имеется две константы (при любой степени полинома  $F_i(I_i)$ ), которые следует найти из условия минимизации функционала (Г.5). В общем подходе число постоянных, подлежащих определению из системы (4.17), зависит от степени полинома  $F_i(I_i)$  и равно  $M_0 \cdot (N_0 + 1) + 1$ . Таким образом, минимальное число постоянных в этом случае достигается при  $N_0 = M_0 = 1$  и равно трем. При анализе элементного состава веществ методами эмиссионной спектроскопии на практике, как правило, реализуется ситуация (за исключением анализа с использованием разряда с индуктивно связанной плазмой в аргоне), когда  $N_0 \geq 2$ , откуда при  $M_0 = 1$  имеется число постоянных не менее четырех. При этом следует ожидать лучших результатов учета межэлементных влияний при увеличении роста  $M_0$  при условии соответствующего увеличения числа стандартных образцов.

Наконец, необходимо обратить внимание на отличие минимизируемых функционалов при эмпирическом и общем подходах (формулы (Г.1) и (4.15), соответственно). Как отмечалось, разница состоит в том, что первый представляет собой сумму по всем эталонам квадратов абсолютных, а второй – относительных отклонений расчетных концентраций определяемого элемента от паспортных с учетом статистических весов точек  $W_{ij}$  (см. (Г.1)). Таким образом, при уменьшении определяемой концентрации в эталонах их вклад в функционал (Г.1) уменьшается (усиливая эффект от растущего с уменьшением концентрации статистического веса из-за увеличения случайной относительной погрешности измерения). Это приводит к тому, что точки с минимальными концентрациями определяемого элемента оказывают слабое влияние на значения искомых постоянных в формуле (Г.4). Напротив, вклад точек с различной концентрацией определяемого элемента в функционал (4.17) не зависит от величины этой концентрации и, таким образом, все точки при одинаковой относительной погрешности одинаково влияют на определяемые постоянные (см. (4.14)).

## 4.2 Проверка разработанной теории на модельной задаче, апробация его применимости для анализа сталеи и сравнение с результатами эмпирической теории

Необходимо рассмотреть некоторые результаты применения разработанной общей теории в эмиссионном спектральном анализе, когда на определение концентрации некоторого элемента влияет присутствие других элементов. Проверка разработанного метода проводилась, во-первых, на модельной задаче, во-вторых, используя программное обеспечение и результаты измерений серийно производимых эмиссионных спектрометров.

Сначала рассматриваются результаты решения модельной задачи. Подробно используемый алгоритм изложен в Приложении Д. Предполагалось, что есть три влияющих на измерения концентрации элемента. Зависимость этого влияния от интенсивностей их аналитических линий выбрана гауссовской (см. Приложение Д). Задача состояла в выяснении возможности компенсации данных влияний по разработанному алгоритму при значительных систематических ошибках (максимум – порядка 100 %), обусловленных этими влияниями.

На рисунке 4.1 приведены результаты моделирования «измерения» относительной концентрации  $i$ -того элемента в комплекте из 37 «эталонов» в зависимости от интенсивности  $I_i^j$ , а также модельная функция  $F_i(I_i) = F_{im}(I_i)$ , определенная формулой (Д.1). Параметры моделирования приведены в подписи к рисунку. Видно, что смоделированное влияние трех элементов проявляется при различных значениях интенсивностей  $I_i^j$ , то есть, в «разных эталонах». При этом, как видно, оно весьма значительно и по отношению к концентрации достигает величины около 100 %.

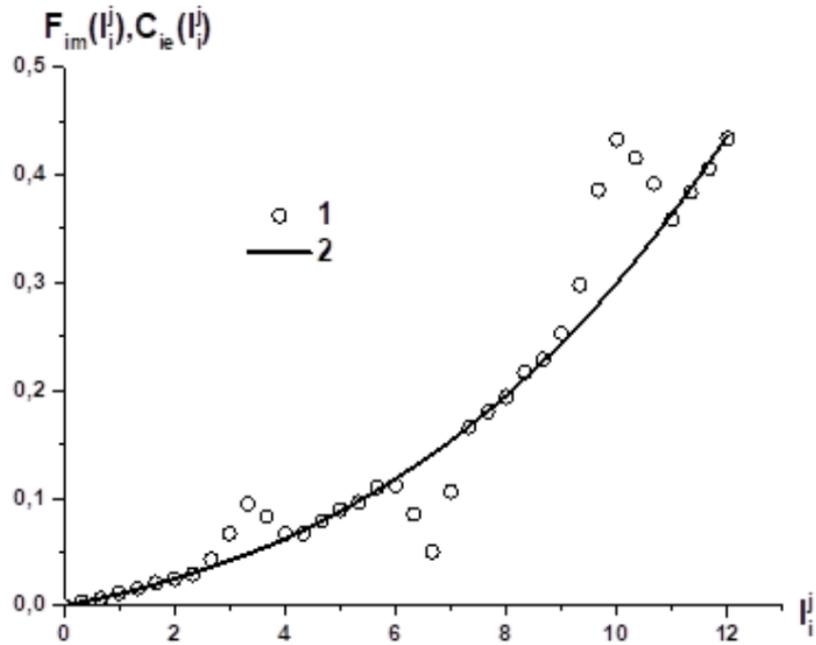


Рисунок 4.1 - Зависимость модельной функции  $F_{im}$  и смоделированной «измеренной» концентрации  $C_{ie}(I_i^j)$  с учетом случайной ошибки и влияний трех элементов (см. Приложение Д) от интенсивности  $I_i^j$ ; 1 –  $C_{ie}$ ; 2 –  $F_{im}$ ; параметры моделирования:  $a_1 = 1$ ;  $a_2 = 0,1a_1$ ;  $a_3 = 0,01a_1$ ;  $I_{m1}^0 = 7$ ;  $I_{m2} = -1,5 \cdot I_{m1}^0$ ;  $I_{m3} = 2 \cdot I_{m1}^0$ ;  $b_1 = 0,5a_1$ ;  $b_2 = 0,5a_2$ ;  $\Delta x = 0,05$

Далее был реализован представленный выше алгоритм при  $N_0 = 3$ ;  $M_0 = 1$ , в процессе чего были описаны введенные модельно влияния сложной формы в рамках формулы (4.12). Результаты его применения представлены на рисунках 4.2, 4.3. На рисунке 4.2 приведены данные по расчету зависимости рассчитанной концентрации  $C_{ic}$  от измеренной  $C_{ie}$ , а на рисунке 4.3 – их величины  $D_i$  и  $Fd_i$  – относительные разности  $C_{ic}$  и  $C_{ie}$  с учетом влияний и та же величина, рассчитанная без учета влияний, соответственно. Видно, что величины  $C_{ic}$  и  $C_{ie}$  близки, так, что величина  $D_i$  оказывается порядка дисперсии величины  $C_{ie}$ , которая в данном примере составляла 5%. В то же время величина  $Fd_i$  достигает (в области низких концентраций) 200%.

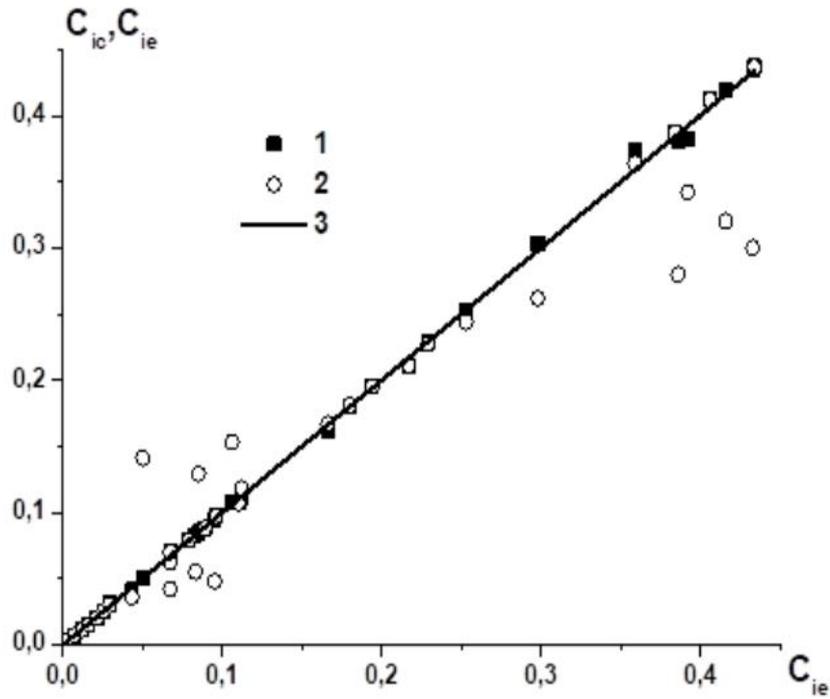


Рисунок 4.2 - Сравнение зависимости рассчитанной по разработанному алгоритму концентрации  $C_{ic}$  и концентрации, вычисленной без учета влияний от измеренной концентрации; 1 –  $C_{ic}(C_{ie})$ ; 2 –  $F_{im}(C_{ie})$

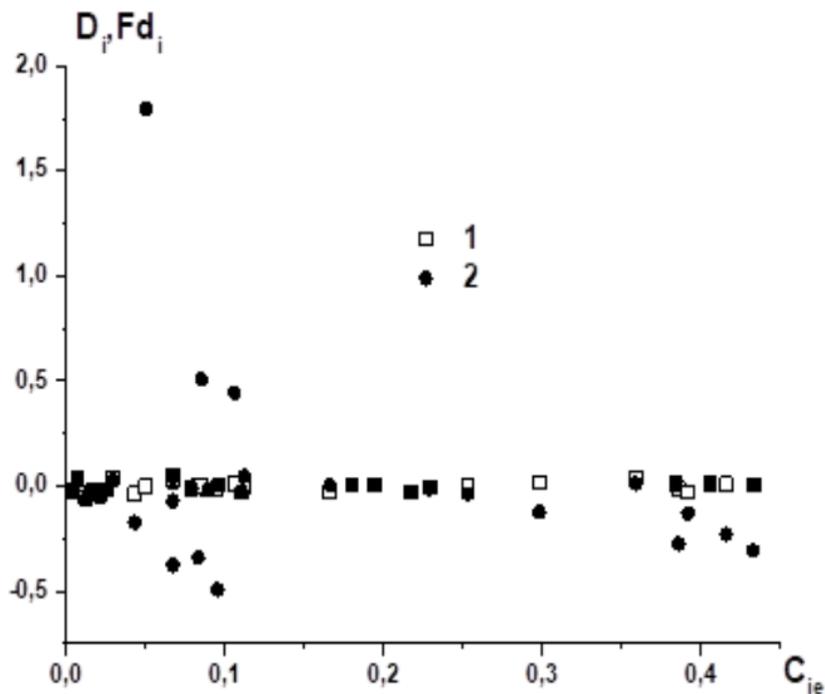


Рисунок 4.3 - Зависимость величин  $D_i$  и  $Fd_i$  от концентрации  $C_{ie}$ ; 1 –  $D_i$ ; 2 –  $Fd_i$

Далее разработанный алгоритм (см. Приложение Е) был проверен на реальных аналитических методиках серийно выпускаемого эмиссионного спектрометра. Для примера было рассмотрено определение содержания меди и

алюминия в сталях. Использовались эмиссионные спектрометры «СПАС-02», «СПАС-05» и комплекты государственных стандартных образцов (ГСО) сталей: УГ0к - УГ9к (низко и среднелегированные стали); РГ10 - РГ18 (быстрорежущие стали); ЛГ57, ЛГ32 - ЛГ36, ЛГ60 - ЛГ65 (высоколегированные стали). Функция  $F_i(I_i)$  для аналитической линии Си определялась в виде полинома третьей степени по комплекту ГСО УГ0к - УГ9к (см. рисунок 4.4).

На рисунке 4.5 приведена зависимость  $C_{расч}(C_{пасп})$ , где  $C_{расч}$ ,  $C_{пасп}$  – расчетная и паспортная концентрации меди в ГСО УГ0к - УГ9к, соответственно. При расчетах с учетом влияний учитывалось влияние на определение меди следующих элементов: никеля, вольфрама, хрома, ванадия, поскольку в быстрорежущих сталях велика концентрация вольфрама и ванадия, а в высоколегированных – никеля и хрома. Видно, что общая теория существенно уменьшает погрешность определения концентрации меди сталях. Среднее СКО расчетной концентрации от паспортной уменьшается в 2,41 раза – от 14,1 % до величины 5,8 %. При этом СКО для комплекта низко и среднелегированных сталей (где влияния «третьих» элементов не наблюдается), то есть, при  $C_{расч}(I_i) = F_i(I_i)$ , равно 5,6 %, то есть, они практически равны.

Это свидетельствует о том, что предложенная теория адекватно учитывает влияние «третьих» элементов в данном конкретном случае. При этом необходимо отметить, что среднее СКО расчетной концентрации от паспортной при учете влияния тех же элементов по эмпирической теории равно 11 % – то есть, практически в два раза больше соответствующей величины для общей теории.

Интересно отметить, что диапазон концентраций меди, для которого была построена зависимость  $C_{расч}(I_i) = F_i(I_i) - 0,0993\% - 0,25\%$  – менее одного порядка, а диапазон применения результатов влияния «третьих» элементов на определение меди, как видно из данных рисунка 4.4 –  $0,007\% - 8\%$  – более трех порядков. При этом диапазон концентраций влияющих

элементов – от сотых долей до десятков процентов, то есть, более двух порядков.

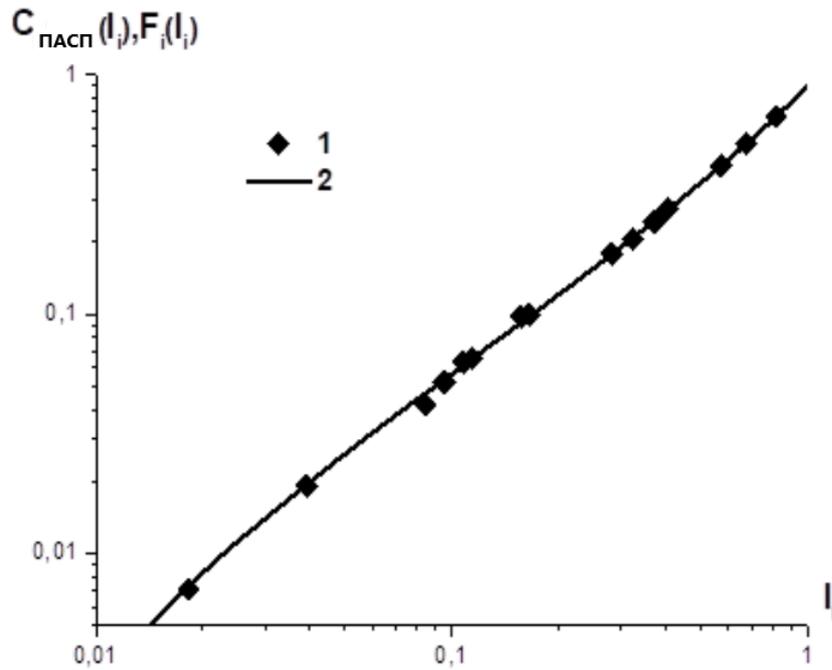


Рисунок 4.4 - Зависимость  $F_i(I_i)$ , построенная по ГСО УГ0к - УГ9к для аналитической линии Cu; 1 –  $C_{ПАСП}(I_i)$ ; 2 –  $F_i(I_i)$

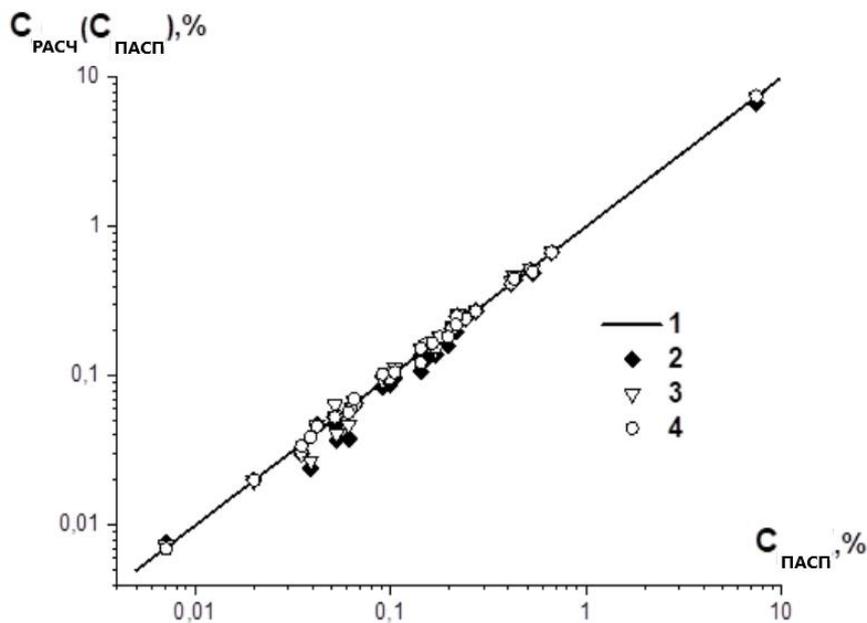


Рисунок 4.5 - Результаты применения разработанной теории для учета влияний «третьих» элементов (Ni, W, Cr, V) при определении Cu в сталях; 1 –  $C_{ПАСП}$  паспортные значения концентрации Cu в образце; 2 –  $C_{РАСЧ}$  расчет концентрации Cu без учета влияний; 3 –  $C_{РАСЧ}^1$  – расчет концентрации с учетом влияний по линейной теории (см. Приложение В); 4 –  $C_{РАСЧ}^2$  - расчет по разработанной общей теории

На рисунке 4.6 приведены аналогичные рисунку 4.5 данные, но для Al в качестве примеси в тех же комплектах ГСО сталей. Применение разработанной общей теории позволяет снизить среднеквадратичное относительное отклонение  $C_{\text{расч}}$  от  $C_{\text{пасп}}$  в 2,9 раза – с 25,5 % до 8,8 %.

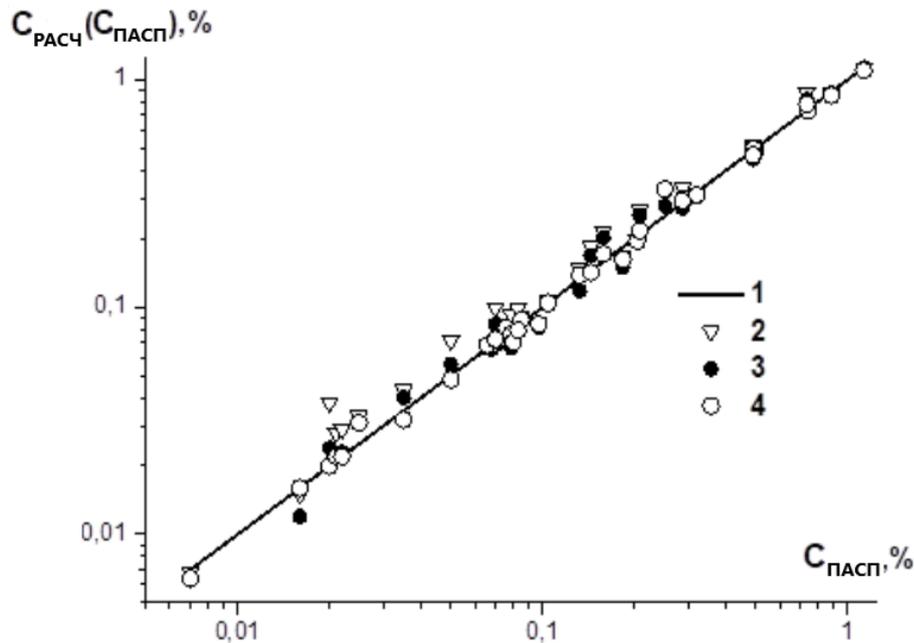


Рисунок 4.6 - Результаты применения разработанной теории для учета влияний «третьих» элементов (Ni, W, Cr, V) при определении Al в сталях (ГСО те же, что и на рисунке 4.5)

При этом применение эмпирической методики дает снижение этой величины в 2 раза до 12,5 %. Аналогичная величина при отсутствии влияний (комплект ГСО УГ0к - УГ9к) равна 4,2 %. Как видно, разница при расчете по общей и эмпирической теориям не столь велика, как в случае определения в качестве примеси Si. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что алюминий в сталях по ряду причин (неравномерное распределение по объему пробы и т.п.) определяется с большими случайными ошибками. Так, если при определении Si случайная ошибка при ее концентрации порядка 0,01 % составляет величину около 5 %, то для Al эта величина – уже порядка 10 %. Именно по этой причине сертифицированное отклонение концентрации алюминия от паспортных значений в соответствующих ГСО также составляет величину порядка 10 % (например, в образце УГ3к содержание 0,015 % при ошибке

0,0015 %). Таким образом, среднее среднеквадратичное относительное отклонение  $C_{расч}$  от  $C_{пасп}$  для алюминия после применения общей теории влияний, по-видимому, обусловлено, по большей части, случайной ошибкой измерения концентрации, а не неучтенными влияниями «третьих» элементов.

Разработанная теория основана на следующих основных физических положениях:

1. Влияния «третьих» элементов аддитивны. Это предположение оправдано тем, что рассматривается случай, в известной степени, малых примесей в пробе, «влияниями на влияния» при этом пренебрегают.

2. Основные причины влияния «третьих» элементов на определение содержания примеси в пробе – это, во-первых, изменение условий выхода примеси из образца, поступления ее в зону плазмы и зависимость параметров плазмы (в частности, температуры возбуждения) от концентраций в пробе «третьих» элементов; во-вторых, изменение регистрируемого АС определяемого элемента за счет спектральных наложений и зависимости ФИП от концентраций в пробе «третьих» элементов. Это позволяет представить зависимость определяемой примесной концентрации от интенсивностей аналитических линий в виде (4.4).

3. Примесные концентрации определяемых элементов являются, в известной степени, малыми, так, что справедливы разложения в ряды типа (4.10).

4. При наличии влияний «третьих» элементов зависимость концентрации определяемого элемента от интенсивности его аналитической линии можно представить в виде полинома некоторой степени  $N_0$ , которая совпадает со степенью соответствующего полинома при отсутствии влияний. Коэффициенты этого полинома при наличии влияний зависят от интенсивностей аналитических линий  $I_k$  влияющих элементов и при  $I_k = 0$  равны соответствующим коэффициентам при отсутствии влияний.

### 4.3 Выводы к главе 4

Разработана новая теория влияния «третьих» элементов на результаты эмиссионного спектрального анализа.

Успешно апробирована в производственных условиях новая теория влияния «третьих» элементов на результаты эмиссионного спектрального анализа.

Использование в построенном алгоритме только массивов данных об интенсивностях аналитических линий, как определяемых, так и влияющих элементов, позволяет избежать применения методов последовательных приближений, замедляющих работу программного обеспечения спектрометра. В рамках же алгоритмов учета влияния «третьих» элементов, оперирующих с данными о концентрациях элементов, применение таких методов необходимо.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе предлагается новое решение актуальной научной задачи – определение элементного состава твердых проб сталей и сплавов с требуемой чувствительностью и точностью методом АЭСА путем оптимизации математических алгоритмов программного обеспечения атомных эмиссионных спектрометров с системой регистрации на ПЗС.

В ходе диссертационного исследования получены следующие научные результаты:

1. Разработан и экспериментально проверен на атомных эмиссионных спектрометрах алгоритм точного учета фонового излучения плазмы в месте расположения аналитических линий, который позволяет:

- существенно уменьшить СКО при определении низких содержаний примесей в пробах;
- при заводской калибровке серийно производимого прибора использовать не несколько десятков СО, а максимум два.

2. В рамках реализации этого метода выяснены условия, при которых применим общепринятый способ проведения рекалибровки.

3. Разработаны и экспериментально проверены математический метод коррекции измеряемой интенсивности аналитических линий вблизи верхнего предела ПЗС и соответствующий программный алгоритм. При этом:

- показано, что при значительной относительной дисперсии по кадрам (20 % и более), коэффициент коррекции может достигать 1,6;
- выяснено, что действительная дисперсия распределения интенсивностей аналитических линий по кадрам может превосходить полученную по результатам измерений в 1,5 раза;
- показано, что полуширина контура зарегистрированной спектральной линии превышает ее реальный контур.

4. Разработана и успешно апробирована на практике новая теория влияния «третьих» элементов на результаты эмиссионного спектрального анализа, существенно уменьшающая систематические ошибки измерений.

Перспективы дальнейшего изучения поставленных в диссертации проблем заключаются в использовании данных методик для оптимизации программ обработки результатов измерений существующих эмиссионных спектрометров и, таким образом, повышении качества определения состава веществ.

**СПИСОК ТЕРМИНОВ**

- АН – аналитическая навеска
- АС – аналитический сигнал
- АУ – аналитическое устройство
- АЭСА – атомный эмиссионный спектральный анализ
- ГСО – государственный стандартный образец
- МЭП – межэлектродный промежуток
- ПЗС – приемник излучения с зарядовой связью
- ПО – предел обнаружения
- СКО – среднеквадратичное отклонение
- СО – стандартный образец
- СОП – стандартный образец предприятия
- ФИП – фоновое излучение плазмы
- ФЭУ – фотоэлектронный умножитель

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Аброян, И.А. Физические основы электронной и ионной технологий / И.А. Аброян, А.Н. Аицронов, А.И. Титов. – М.: Высшая школа, 1984. 320 с.
2. Алгоритмы и методы: Сортировка Шелла. [http://algotlist.manual.ru/sort/shell\\_sort.php](http://algotlist.manual.ru/sort/shell_sort.php) (дата обращения 25.04.2024). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
3. Алексеев, Е.В. Оценка возможностей применения метода функционала плотности в задачах «безэталонного» количественного спектрального анализа / Е.В. Алексеев, Л.А. Грибов, С.Г. Иванов // Журнал аналитической химии, 2004. – Т 9. – № 5. – С. 460-465.
4. Антонов, Г.В. Применение математических методов и ЭВМ при обработке информации / Г.В. Антонов // Материалы XII уральской конференции. Свердловск, 1978. – С. 78.
5. Барсуков, В.И. Атомный спектральный анализ / В.И. Барсуков. – М: Машиностроение-1, 2005. – 132 с.
6. Белькевич, Я.П. Опыт спектрального анализа сплавов на медной основе / Я.П. Белькевич. – Ленинград: Судпромгиз, 1955. – 40 с.
7. Беляев, Ю.И. О возможности оценки информационной способности методов анализа состава вещества / Ю.И. Беляев, Т.А. Ковешникова // Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука, 1972. – С. 588-590.
8. Бойцов, А.А. Применение ЭВМ при количественных расчетах в атомном спектральном анализе / А.А. Бойцов, И.Б. Горкушкин, Х.И. Зильберштейн // Журнал прикладной спектроскопии. 1986. – Т. 44. – № 3. – С. 368-376.
9. Большаков, А.А. Перспективы аналитической атомной спектроскопии / А.А. Большаков, А.А. Танеев, В.М. Немец // Успехи химии. 2006. – Т. 75. – Вып. 4. – С. 289-302. Doi: 10.1070/RC2006v075n04ABEN001174.

10. Большов, М.А. Некоторые современные методы инструментального элементного анализа и тенденция их развития (обзор) / М.А. Большов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. – Т. 70. – № 9. – С. 3-18.

11. Буравлев, Ю.М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов / Ю.М. Буравлев. – Донецк: ДонНУ, 2000. – 437 с.

12. Буравлев, Ю.М. Фотоэлектрические методы спектрального анализа металлов и сплавов / Ю.М. Буравлев. – М.: Metallurgia, 1984. – 143 с.

13. Буравлев, Ю.М. Влияние состава и размера пробы на результаты спектрального анализа сплавов / Ю.М. Буравлев. – Киев: Техника, 1970. – 12 с.

14. Буравлев, Ю.М. Влияние структуры на результаты спектрального анализа сплавов / Ю.М. Буравлев. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 151 с.

15. Буравлев, Ю.М. Методы спектрального анализа металлов и сплавов / Ю.М. Буравлев. – Киев: Техника, 1988. – 214 с.

16. Буравлев, Ю.М. О влиянии фосфора, углерода и кремния на результаты спектрального анализа чугунов и сталей / Ю.М. Буравлев, Н.В. Буянов, В.И. Устинова и др. // Труды Всесоюзного научно-исследовательского института стандартных образцов и спектральных эталонов. Москва. – 1965. – № 2. – С. 114-123.

17. Буравлев, Ю.М. Исследование влияния бора на результаты спектрального анализа конструкционных сталей / Ю.М. Буравлев, Г.П. Неуймина, В.И. Устинова // Бюл. научно-технической информации Уральского ин-та черных металлов. Свердловск. – 1959. – № 7. – С. 120-126.

18. Буравлев, Ю.М. Исследование влияния структуры на результаты спектрального анализа / Ю.М. Буравлев, В.И. Устинова, Г.П. Неуймина // Материалы третьего Уральского совещания по спектроскопии. Свердловск. – 1960. – С. 47-51.

19. Буравлев, Ю.М. Влияние цементации и азотирования на результаты спектрального анализа конструкционных сталей / Ю.М. Буравлев,

В.И. Устинова, Д.Е. Шейкина // Материалы второго Уральского совещания по спектроскопии. Свердловск. – 1959. – С. 61-68.

20. Бурюкина, П.А. Применение хемометрических алгоритмов в спектрофотометрическом анализе смесей аналитов с подобными спектрами поглощения / П.А. Бурюкина, И.В. Власова, К.А. Спиридонова // Аналитика и контроль. – 2013. – № 3. – С. 333-338. Doi: 10.15826/analitika.2013.17.3.010.

21. Буянов, Н.В. Повышение точности спектрального анализа магнитной стабилизацией / Н.В. Буянов, В.П. Замираев, А.К. Туманов. – М.: Металлургия, 1971. – 120 с.

22. Буянов, Н.В. О поступлении составляющих сплава в плазму разряда / Н.В. Буянов // Прикладная спектроскопия: Материалы XVI совещания. – М.: Наука, 1968. – С. 315-320.

23. Буянов Н.В., Генерозов Б.А. Современные методы анализа в металлургии. – М.: Металлургиздат, 1955. – 223 с.

24. Вайнфорднер, Дж. Спектроскопические методы определения следов элементов / Дж. Вайнфорднер. Пер. сангл. Ю.И. Беляева, Г.И. Рамендика, под ред. О.М. Петрухина, В.В. Недлера. – М.: Мир, 1979. – 495 с.

25. Васильева, И.Е. О системе управления качеством полуколичественного спектрального анализа / И.Е. Васильева // Заводская лаборатория. – 1987. – Т. 53. – № 11. – С. 37-40.

26. Васильева, И.Е. Дуговой АЭА твердых образцов как задача искусственного интеллекта / И.Е. Васильева // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6. – № 5. – С. 512-526.

27. Васильева, И.Е. Градуировка методик атомно-эмиссионного анализа с компьютерной обработкой спектров / И.Е. Васильева, А.М. Кузнецов, И.Л. Васильев, Е.В. Шабанова // Журнал аналитической химии. 1997. – Т. 52. – № 12. – С. 1238-1248.

28. Васильева, И.Е. Алгоритмы поиска кантов молекулярных полос при автоматизированном способе атомно-эмиссионного определения фтора /

И.Е. Васильева, А.М. Кузнецов, Е.В. Смирнова // Журнал аналитической химии. – 1998. – Т. 53. – № 2. – С. 144-151.

29. Васильева, И.Е. Оптимизационные задачи при выборе методических условий анализа вещества. / И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова, И.Л. Васильев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2001. – Т. 67. – № 5. – С. 60-66.

30. Васильева, И.Е. Моделирование структуры данных при использовании многомерной градуировки в атомно-эмиссионной спектроскопии / И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова // Аналитика и контроль. – 2009. – Т. 13. – № 1. – С. 23-32.

31. Васильева, И.Е. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов / И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – № 1(II). – С. 14-24.

32. Гавришин, А.И. Оценка и контроль качества геохимической информации / А.И. Гавришин. – М.: Недра, 1980. – 287 с.

33. Горский, Е.В. Учет межэлементных влияний при анализе высоколегированных сталей на эмиссионном спектрометре ПАПУАС-4 / Е.В. Горский, А.М. Лившиц // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83. – Вып. 2. – С. 26-30.

34. Горский, Е.В. Учет влияния «третьих» элементов при анализе алюминиевых сплавов на эмиссионном спектрометре ПАПУАС-4 / Е.В. Горский, А.М. Лившиц, А.В. Пелезнев // Заводская лаборатория. – 2006. – № 3. – С. 11-15.

35. Горский, Е.В. Анализ металлических сплавов на эмиссионных спектрометрах с низким разрешением. Учет влияния «третьих» элементов / Е.В. Горский, А.М. Лившиц // Аналитика. – Т. 2. – Вып. 39. – 2018. – С. 58-62. Doi: 10.22184/2227-572X.2018.39.2.58.62.

36. Горский, Е.В. Построение малогабаритной аппаратуры для анализа металлических сплавов на основе эмиссионного спектрального

анализа: специальность 01.04.01 «Приборы и методы экспериментальной физики»: диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук / Горский Евгений Вячеславович; ин-т спектроскопии РАН. – Москва-Троицк, 2007. – 113 с. – Текст: непосредственный.

37. ГОСТ Р 54153-2010. Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа. – М.: Стандартинформ, 2012. – 27 с. – Текст: непосредственный.

38. ГОСТ 8.315-2019. ГСОЕИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. – М.: Стандартинформ, 2019. 40 с. – Текст: непосредственный.

39. Гречушников, Б.Н. Разложение перекрытых спектральных линий методом Фурье/ Б.Н. Гречушников, И.Н. Калинин, Л.С. Старостина // Журнал прикладной спектроскопии. – 1975. – Т. 23. – № 6. – С. 1059-1066.

40. Грибов, Л.А. Алгоритм определения концентрации веществ по спектральным данным без использования образцов стандартного состава / Л.А. Грибов, В.А. Дементьев // Журнал прикладной спектроскопии. 2012. – Т. 79. – № 2. – С. 338-346.

41. Грибов, Л.А. Безэталонный молекулярный спектральный анализ: теоретические основы/ Л.А. Грибов, В.И. Баранов, М.Е. Эляшберг. – М.: Эдиториал УРСС, 2002. – 317 с.

42. Гусев, Е.В. О применимости метода Аленцева-Фока для разделения сложных спектральных полос на индивидуальные составляющие / Е.В. Гусев, К.К. Туроверов // Журнал прикладной спектроскопии. – 1978. – Т. 29. – № 1. – С. 118-126.

43. Дворкин, В.И. Метрология и обеспечение качества химического анализа / В.И. Дворкин. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2019. – 317 с.

44. Демин, А.П. Методы определения длины волны спектральных линий, регистрируемых многоэлементным фотоприемником / А.П. Демин, Ф.Ф. Султанбеков, О.Б. Яндуганова // Оптический журнал. – 1992. – № 3. – С.60-63.

45. Дивари, И.Н. Коррекция решения при анализе спектров многокомпонентных систем по методу Аленцева-Фока / И.Н. Дивари, В.И. Михайленко, В.В. Михальчук // Журнал прикладной спектроскопии. – 1987. – Т. 47. – № 1. – С. 938-943.
46. Ельяшевич, М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М.А. Ельяшевич. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 894 с.
47. Жданов, В.М. Процессы переноса в многокомпонентной плазме / В.М. Жданов. М.: Физматлит, 2009. – 280 с.
48. Зайдель, А.Н. Основы спектрального анализа / А.Н. Зайдель. – М.: Наука, 1965. – 322 с.
49. Зайдель, А.Н. Техника и практика спектроскопии / А.Н. Зайдель, Г.В. Островская, Ю.И. Островский. – М.: Наука, 1976. – 392 с.
50. Заякина, С.Б. Автоматизированная установка для атомно-эмиссионного определения золота, серебра и платиновых металлов / С.Б. Заякина, Г.Н. Аношин, П.А. Герасимов, А.В. Смирнов. // Журнал аналитической химии. – 1999. – Т. 54. – № 8. – С. 877-884.
51. Заякина С.Б. Исследование геохимических объектов на новой универсальной установке с двумя способами регистрации эмиссионного спектра: сцинтилляционным и интегральным / С.Б. Заякина, Г.Н. Аношин, В.А. Лабусов, А.Ф. Веряскин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73. – № 13 (Специальный выпуск). – С. 100-106.
52. Зимин, А.М. Управление в плазменных установках / А.М. Зимин. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. – 85 с.
53. Кадомцев, Б.Б. Коллективные явления в плазме / Б.Б. Кадомцев. Изд. 2-е, испр. и доп. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат.лит., 1988. – 303 с.
54. Калинин, С.К. Спектральные линии для анализа минерального сырья / С.К. Калинин, В.Л. Марзуванов, Э.Е. Файн. – Алма-Ата: Изд. АН КазССР, 1957. – 35 с.

55. Карпов, Ю.А. Метрологические проблемы сертификаций партий веществ и материалов по химическому составу / Ю.А. Карпов, И.А. Майоров, Л.Н. Филимонов // Заводская лаборатория. – 2001. – № 2. – С. 52-54.
56. Клименко, Г.К. Генераторы плазмы / Г.К. Клименко. – М: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2010. – 62 с.
57. Колесникова, С.С. Алгоритмы декомпозиции спектров смесей в анализе сплавов / С.С. Колесникова, Ю.Б. Монахова, С.П. Муштакова // Аналитика и контроль. – 2012. – № 2. – С. 203-209.
58. Кузенов, В.В. Численное моделирование разреженной плазмы / В.В. Кузенов. – М.: МГТУ им. Баумана, 2016. – 107 с.
59. Кучеренко, Б.Н. О разложении сложного спектрального контура на индивидуальные полосы / Б.Н. Кучеренко // Журнал прикладной спектроскопии. – 1975. – Т. 23. – № 2. – С. 352-353.
60. Лазовский, Л. Приборы с зарядовой связью. Прецизионный взгляд на мир / Л. Лазовский. АВТЭКС Санкт-Петербург. 26 с. <http://www.autex.spb.ru/download/sensors/ccd.pdf> (дата обращения 25.04.2024). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
61. Лаппо, С.П. Таблицы стандартных образцов черных металлов / С.П. Лаппо, И.М. Кузьмин, А.В. Силин; справ. изд. под ред. Ю.Л. Плинера. – М.: Металлургия, 1983. – 136 с.
62. Лонцих, С.В. Спектральный анализ при поиске рудных месторождений / С.В. Лонцих, В.В. Недлер, Я.Д. Райхбаум, В.В. Хохлов. – Л.: Недра, 1969. – 296 с.
63. Лохте-Хольтгрёвен, В. Методы исследования плазмы. Спектроскопия, лазеры, зонды / В. Лохте-Хольтгрёвен. – М.: Мир, 1971. – 552 с.
64. Малышев В.И. Введение в экспериментальную спектроскопию / В.И. Малышев. – М.: Наука, 1979. – 478 с.

65. Малюшко, Л.Д. Применение статистических методов планирования эксперимента и ЭВМ при спектральном анализе горных пород / Л.Д. Малюшко. – Новосибирск: СибНИИГГиМС, 1976. – 48 с.
66. Мандельштам, С.Л. Введение в спектральный анализ / С.Л. Мандельштам. – М.: Гостехиздат, 1946. – 262 с.
67. Маркова, Е.В. Анализ компонент дисперсии – специфика, модели, виды оценок (обзор) / Е.В. Маркова, А.С. Новиков // Заводская лаборатория. – 1984. – Т. 50. – № 7. – С. 40-45.
68. Мармер Э.Н. Материалы для высокотемпературных вакуумных установок / Э.Н. Мармер. – М.: Физматлит, 2007. – 152 с.
69. Марцуков, А.А. Метрологические исследования атомно-эмиссионных спектрометров на ПЗС-линейках / А.А. Марцуков, Р.К. Мамедов // Известия вузов. Приборостроение. – 2015. – Т.58. – №3. – С. 236-240.
70. Миленина, Д.П. О зависимости интенсивности неразложенного света от состава сплавов при неравномерном поступлении их вещества в разряд дуги/ Д.П. Миленина, А.И. Дряхлов, Н.К. Рудневский // Материалы IV Уральского совещания по спектроскопии. – Свердловск, 1965. – С. 63-65.
71. Минская, Л.Н. Спектрографическое определение редких элементов в сырье и полупродуктах производства редких металлов / Л.Н. Минская, И.Г. Юделевич, И.Р. Шелпакова, Е.М. Авсейко, Л.К. Ларина, Н.Я. Чалкова, Т.И. Сосновская, И.В. Закс, Ф.К. Хамидулина // Материалы IV Уральского совещания по спектроскопии. Свердловск, 1965. – С. 111-114.
72. Михайленко, В.И. Итерационный метод разложения сложного контура на  $n$  симметричных полос / В.И. Михайленко // Журнал прикладной спектроскопии. – 1976. – Т. 24. – № 1. – С. 125-131.
73. Михайленко, В.И. Новый метод разложения сложного спектрального контура на две симметричные полосы / В.И. Михайленко, Б.И. Кучеренко, М.В. Котов // Журнал прикладной спектроскопии. – 1973. – Т. 19. – № 2. – С. 200-203.

74. Михайленко, В.И. Разделение перекрытых асимметричных полос / В.И. Михайленко, Ю.Р. Федькин // Журнал прикладной спектроскопии. – 1979. – Т. 31. – № 5. – С. 800-805.

75. Мустафаев, А.С. Многопроцессорная фотометрическая система спектрального анализа на основе линейных ПЗС-приемников. / А.С. Мустафаев, А.Б. Цыганов, Б.В. Добролеж // Записки Горного института. – 2010. – Т. 187. – С. 98.

76. Нагибина, И.М. Фотографические и фотоэлектрические спектральные приборы и техника эмиссионной спектроскопии / И.М. Нагибина, Ю.К. Михайловский. – Л.: Машиностроение, 1981. – 247 с.

77. Налимов, В.В. Логические основания планирования эксперимента / В.В. Налимов, Т.И. Голикова. – М.: Metallurgia, 1981. – 151 с.

78. Налимов В.В. Статистические методы описания химических и металлургических процессов. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 60 с.

79. Некрашевич, И.Г., Электроэрозионная обработка металлов / И.Г. Некрашевич, М.К. Мицкевич, А.И. Бушик. – Минск: Наука и техника, 1988. – 215 с.

80. Несанелис, М.З. Спектрографическое определение микроэлементов в сырье и монокристаллах корунда, шпинели, гранатов: специальность 02.00.02 «Аналитическая химия»: автореферат диссертации на соискание степени кандидата химических наук / Несанелис Мара Зиновьевна; Харьковский гос. ун-т им. А.М. Горького. Харьков, 1983. 24 с.

81. Никитина, О.И. Исследование скорости поступления элементов в парообразную фазу в зависимости от «третьих» составляющих при спектральном анализе сплавов железа / О.И. Никитина // Атомная спектроскопия и спектральный анализ. – Киев: Наукова думка, 1974. – С. 165-172.

82. Никитина, О.И. Исследование зависимости интенсивности спектральных линий и фона в железных сплавах от переменного давления окружающей газовой среды / О.И. Никитина, А.Е. Горевая // Прикладная

спектроскопия: Материалы XVI совещания. – М.: Наука, 1969. – Т. 1. – С. 320-327.

83. Никитина, О.И. Исследование процесса поступления жидкого и твердого расплава шлака в зону искрового разряда / О.И. Никитина, Л.Л. Гудырина, Л.П. Коломиец // Прикладная спектроскопия: Материалы XVI совещания. – М.: Наука, 1969. – Т. 1. – С. 291-297.

84. Никитина, О.И. Изучение искровых спектров стали и шлака с разверткой во времени / О.И. Никитина, И.С. Шарапов, Л.Л. Антипенко, В.П. Рябека // Атомная спектроскопия и спектральный анализ. – Киев: Наукова думка, 1974. – С. 192-197.

85. Новицкий, П.В. Оценка погрешностей результатов измерений / П.В. Новицкий, И.А. Зограф. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 248 с.

86. НОУ «ИНТУИТ»: Алгоритмы сортировки массивов. Внутренняя сортировка. URL: <http://www.intuit.ru/department/algorithms/staldata/42/2.html> (дата обращения 25.04.2024). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

87. Орлов, А.Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе / А.Г. Орлов. – Л.: Недра, 1986. – 223 с.

88. Очкин, В.Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы / В.Н. Очкин. – М.: Физматлит, 2010. – 592 с.

89. Патент 2790797 Российская Федерация, СПК G01J, 3/443 (2023.01). Способ измерения параметров спектральных линий при определении содержания примесей в металлах и сплавах: № 2022114121: заявл. 26.05.2022: опубл. 28.02.2023/ Мустафаев А.С.-У., Сухомлинов В.С., Попова А.Н., Бровченко И.В.; заявитель Санкт-Петербургский горный университет. – 16 с.

90. Плинер, Ю.Л. Метрологические проблемы аналитического контроля качества металлопродукции / Ю.Л. Плинер, И.М. Кузьмин. – М: Metallurgia, 1989. – 216 с.

91. Плинер, Ю.Л. Точность аналитического контроля черных металлов / Ю.Л. Плинер, И.М. Кузьмин, М.П. Пырнна, В.В. Степановских. – М.: Metallurgy, 1994. – 256 с.

92. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике / Ф.А. Бухман, В.Г. Меламед, Л.С. Полак [и др.]; под ред. Л.С. Полака. – М.: Наука, 1969. – 278 с.

93. Прокофьев, В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов / В.К. Прокофьев. В 2 т. – М.: Гостехиздат, 1951.

94. Прокофьев, В.К. Оптические системы фотоэлектрических установок для эмиссионного спектрального анализа / В.К. Прокофьев // Фотоэлектрические методы спектрального анализа. – М.: Оборонгиз, 1961. – С. 20-31.

95. Пупышев, А.А. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в дуговом разряде с испарением вещества пробы из канала электрода / А.А. Пупышев, Н.Л. Васильева, В.Н. Музгин // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52. – № 6. – С. 615-628.

96. Путьмаков, А.Н. О некоторых возможностях повышения эффективности атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб / А.Н. Путьмаков, Л.Н. Комиссарова, И.Р. Шелпакова // Аналитика и контроль. – 2008. – Т. 12. – № 3-4. – С. 120-129.

97. Р 50.2.028-2003. ГСОЕИ. Алгоритмы построения градуировочных характеристик средств измерений состава веществ и материалов и оценивание их погрешностей (неопределенностей). Оценивание погрешности (неопределенности) линейных градуировочных характеристик при использовании метода наименьших квадратов. Москва: Госстандарт России. – 8 с. – Текст : непосредственный.

98. Райзер, Ю.П. Физика газового разряда / Ю.П. Райзер. 3-е изд., испр. и доп. – Долгопрудный: Интеллект, 2009. – 736 с.

99. Райхбаум, Я.Д. Физические основы спектрального анализа / Я.Д. Райхбаум. – М.: Наука, 1980. – 158 с.

100. Родионова, О.Е. Хемометрика: достижения и перспективы / О.Е. Родионова, А.Л. Померанцев // Успехи химии. 2006. Т. 75. В. 4. С. 302–321.

101. Родионова, О.Е. Хемометрика в аналитической химии / О.Е. Родионова. 61 с. [http://dalab.unn.ru/SitePCAnarod/chemometrics\\_review.pdf](http://dalab.unn.ru/SitePCAnarod/chemometrics_review.pdf) (дата обращения 25.04.2024). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

102. Рождественский, Д.С. О разрешающей силе спектроскопов / Д.С. Рождественский // Известия АН СССР. Отделение физико-математических наук. – 1930. – № 3. – С. 425-436.

103. Романенко, С.В. Классификация математических моделей аналитических сигналов в форме пиков / С.В. Романенко, А.Г. Стромберг // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. – № 11. – С. 1144-1148.

104. Рудневский, Н.К. Применение разряда с полым катодом в магнитном поле для анализа титана на микропримеси / Н.К. Рудневский, Л.П. Круглова, Д.Е. Максимов, Т.М. Шабанова // Получение и анализ чистых веществ. – Горький: ГГУ, 1981. – С. 34-36.

105. Рудневский, Н.К. Исследование концентрационной зависимости интенсивности линий при возбуждении спектров импульсным разрядом в вакууме и в воздухе / Н.К. Рудневский, Т.И. Кузнецова, Ю.С. Калинин // Атомная спектроскопия и спектральный анализ. – Киев: Наукова думка, 1974. – С. 198-200.

106. Рудневский, Н.К. Исследование и аналитическое применение эффекта усиления линий некоторых элементов в разряде с полым катодом при введении в плазму паров кадмия и цинка / Н.К. Рудневский, Д.Е. Максимов // Новые методы спектрального анализа. – Новосибирск: Наука, 1983. – С. 41-42.

107. Рудневский, Н.К. Спектральный анализ с применением разряда в полом катоде / Н.К. Рудневский, Д.Е. Максимов. – Горький: ГГУ, 1979. – 119 с.

108. Рудневский, Н.К. Исследование влияния вращающегося магнитного поля на интенсивность линий и воспроизводимость спектрального определения примесей в графитовом порошке с использованием дуги постоянного тока / Н.К. Рудневский, А.Н. Туманова // Получение и анализ чистых веществ. – Горький: ГГУ, 1981. – С.99-101.

109. Рудневский, Н.К. Методы спектрального анализа минерального сырья / Н.К. Рудневский, Д.Д. Чопоров, А.Н. Капитонов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 150 с.

110. Рудневский, Н.К. Способ локального спектрального определения углерода в твердых образцах / Н.К. Рудневский, В.П. Рябчикова, Д.Е. Максимов. Патент СССР SU1065744А, G01 N21/63: заявлено 18.03.1981: опубликовано 07.01.1984. 4 с.: ил. – Текст : непосредственный.

111. Руководство по аналитической химии / ред. Ю.А. Клячко. – М.: Мир, 1975. – 464 с.

112. Русанов, А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов / А.К. Русанов. – М.: Недра, 1978. – 400 с.

113. Селюнин, Д.О. Анализаторы МАЭС для получения последовательности атомно-эмиссионных спектров с временем экспозиции 1 мс / Д.О. Селюнин, В.А. Лабусов, Г.В. Гаранин, О.А. Неклюдов, С.А. Бабин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т. 77. – № 6. – С. 21-25.

114. Смагунова, А.Н. Примеры применения математической теории эксперимента в рентгенофлуоресцентном анализе / А.Н. Смагунова, В.А. Козлов. – Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1990. – 232 с.

115. Смирнова, Е.В. Оценка спектральных помех при атомноэмиссионном определении редкоземельных элементов цериевой

группы в геологических объектах с использованием дугового двухструйного плазмотрона / Е.В. Смирнова, И.Е. Васильева, А.М. Кузнецов // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52. – № 8. – С. 876-883.

116. Спектрометр эмиссионный «СПАС-02». Руководство по эксплуатации СПА.002.00.000.06 РЭ. 23 с. – Текст : непосредственный.

117. Спектрометр эмиссионный «СПАС-05». Описание. <https://spas05.com/sites/default/files/docs/spektrometr-spas-05-buklet.pdf> (дата обращения 25.04.2024). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

118. Справочник технолога-оптика; ред. М.А. Окатов. – СПб.: Политехника, 2004. – 678 с.

119. Спрыгин, Г.С. Сглаживание данных атомно-эмиссионной спектроскопии / Г.С. Спрыгин, К.В. Григорович, М.М. Мизотин, А.С. Крылов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2008. – Т. 74. – № 3. – С. 3-7.

120. Старков, В.Н. Конструктивные методы вычислительной физики в задачах интерпретации / В.Н. Старков. – Киев: Наукова думка, 2002. – 262 с.

121. Степин, В.В. Химические и физико-химические методы анализа ферросплавов / В.В. Степин, В.П. Курбатова, Н.В. Сташкова, Н.Д. Федорова. – М.: Metallurgia, 1991. – 82 с.

122. Стеценко, В.Ю. УСА-1 – образцовый автоматизированный спектрометр для экспресс-анализа металлов и сплавов / В.Ю. Стеценко, Н.И. Гильков, В.А. Усова // Литье и металлургия. – 2005. – № 2 (34). – С. 149-150.

123. Стромберг, А.Г. Систематическое исследование элементарных моделей аналитических сигналов в форме пиков / А.Г. Стромберг, С.В. Романенко, Э.С. Романенко // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. – № 7. – С. 687-697.

124. Сухенко, К.А. Фотоэлектрические методы спектрального анализа / К.А. Сухенко, К.А. Моисеева, И.Г. Тишин, Д.Г. Баканов, Л.Д. Метелина,

Т.Д. Альтман, В.К. Прокофьев, Ф.И. Филатов, П.П. Гапонов. – М.: Оборонгиз, 1961. – 96 с.

125. Сырков, А.Г. Наноструктурное регулирование и взаимосвязь водоотталкивающих защитных свойств покрытий на стали / А.Г. Сырков, **А.Н. Попова**, И.В. Плескунов, Е.Н. Кулешов // Записки Горного института. – 2006. – Т. 167. – № 1. – С. 299-301.

126. Таганов, К.И. Спектральный анализ металлов и сплавов с предварительным отбором пробы / К.И. Таганов. – М.: Metallurgia, 1968. – 188 с.

127. Терек, Т. Эмиссионный спектральный анализ / Т. Терек, Н. Мика, Э. Гегуш. В 2-х частях /пер. с англ./ – М.: Мир, 1982.

128. Техническая документация: Алгоритм Краута. <http://www.tdoc.ru/c/cpp-sources/algorithms/algorithm-krauta-nizhne-verkhnyaya-includekompozitsiya-matritsy.html> (дата обращения 25.04.2024). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

129. Томилов, А.В. Математическая обработка масс-спектра с не полностью разрешенными пиками / А.В. Томилов, Б.А. Калинин, О.Е. Александров, В.Д. Селезнёв // Аналитика и контроль. – 2008. – Т. 12. – № 3-4. – С. 107-112.

130. Тонаков, Л.И. Спектральный анализ ферросплавов / Л.И. Тонаков, А.Б. Шаевич, С.Б. Шубина. – М.: Metallurgizdat, 1982. – 68 с.

131. Филимонов, Л.Н. Метрология аналитического контроля производства в черной металлургии / Л.Н. Филимонов, В.Я. Каплан, И.А. Майоров. – М.: Metallurgia, 1989. – 200 с.

132. Фриш, С.Э. Оптические спектры атомов / С.Э. Фриш. Изд. 2-е изд., испр. – СПб.: Лань, 2010. – 644 с.

133. Фок, М.В. О разделении сложных спектров на индивидуальные составляющие / М.В. Фок // Журнал прикладной спектроскопии. – 1969. – Т. 11. – № 5. – С. 926-297.

134. Фок, М.В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Аленцева / М.В. Фок // Тр. ФИАН. – 1972. – Т. 59. – С. 3-24.

135. Фридман, Г.И. Эмиссионная спектроскопия аэрозолей в металлургии / Г.И. Фридман, В.В. Гусарский. – М.: Металлургия, 1974. – 160 с.

136. Ходонов, М.Т. Математическое обеспечение для коррекции межэлементных влияний в атомно-эмиссионном спектральном анализе с индукционной плазмой: специальность 02.00.02 «Аналитическая химия»: диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук / Ходонов Михаил Терентьевич; Московский институт Стали и Сплавов. – Москва, 1994. – 78 с.

137. Хохлов, В.В. Многоэлементный спектральный анализ в геологии / В.В. Хохлов. – Л.: Недра, 1986. – 200 с.

138. Хохлов, В.В. О точности спектрального определения содержания ряда элементов в металлотрических пробах / В.В. Хохлов, О.А. Григорьева, Н.Я. Ривлина // Записки ЛГИ. – 1961. – Т. 39. – Вып. 2. – С. 149.

139. Шабанова, Е.В. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением / Е.В. Шабанова, А.Е. Бусько, И.Е. Васильева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – № 1 (II). – С. 24-33.

140. Шабанова, Е.В. Модель аналитического параметра спектральной линии в атомно-эмиссионном анализе / Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева, А.И. Непомнящих // Заводская лаборатория. – 2005. – Т. 71. – № 1. – С. 11-18.

141. Шабанова, Е.В. Модели градуировки и оценка их применимости в многоэлементном атомно-эмиссионном анализе твердых образцов / Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева, И.Л. Васильев, А.И. Непомнящих // Заводская лаборатория. – 2005. – Т. 71. – № 2. – С. 9-15.

142. Шараф, М.А. Хемометрика / М.А. Шараф, Д.Л. Иллмэн, Б.Р. Ковальски. – Л.: Химия, 1989. – 269 с.

143. Шаталов, И.Г. Алгоритм обработки последовательности атомно-эмиссионных спектров во времени для снижения пределов обнаружения элементов / И.Г. Шаталов, В.П. Косых, В.А. Лабусов, О.А. Неклюдов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т. 77. – № 7. – С. 38-43.

144. Шелпакова, И.Р. Многоэлементные твердотельные детекторы и их использование в атомно-эмиссионном анализе / И.Р. Шелпакова, В.Г. Гаранин, В.А. Лабусов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1999. – Т. 65. – № 10. – С. 3-16.

145. Юфа, Б.Я. Метрологическое обеспечение качества работ при региональных геохимических исследованиях / Б.Я. Юфа. – Л.: ВСЕГЕИ, 1979. – 54 с.

146. Abarbanel, H.D.I. The analysis of observed chaotic data in physical systems / H.D.I. Abarbanel, R. Brown, J.J. Sidorowich, L.Sh. Tsimring // Reviews of Modern Physics. – 1993. – V. 65. – I. 4. – P. 1331-1392.

147. Ahrens, L.H. Spectrochemical Analysis / L.H. Ahrens. – Cambridge: Addison-Wesley Press, 1950. – 364 p.

148. Attri, P. Utility of plasma: A new road from physics to chemistry (Review)/ P. Attri, B. Arora, E.H. Choi // RSC Advances. – 2013. – V. 3. – I. 31. – P. 12540-12567.

149. Arakawa, M. Genetic algorithm-based wavelength selection method for spectral calibration / M. Arakawa, Y. Yamashita, K. Funatsu // Journal of Chemometrics. – 2011. – V. 25. – № 1. – P. 10-19.

150. Arca, G. Trace element analysis in water by the laser-induced breakdown spectroscopy technique / G. Arca, A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, E. Tognoni // Applied Spectroscopy. – 1997. – V. 51. – № 8. – P. 1102-1105.

151. Bengtson, A. Further improvements in calibration techniques for depth profiling with glow discharge optical emission spectrometry / A. Bengtson, A. Eklund, M. Lundholm, A. Saric // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 1990. – V. 5. – I. 6. – P. 563-567.

152. Bogaerts, A. Plasma diagnostics and numerical simulations: Insight into the heart of analytical glow discharges. / A. Bogaerts // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2007. – V. 22. – P. 13-40.

153. Boumans, P.W.J.M. Detection limits and spectral interferences in atomic emission spectrometry / P.W.J.M. Boumans // Analytical Chemistry. – 1994. – V. 66. – № 8. – P. 459A-467A.

154. Broekaert, J.A.C. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas / J.A.C. Broekaert. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. – P. 375.

155. Brown, P.J. Chemometrics and Spectral Frequency Selection / P.J. Brown, C.H. Spiegelman, M.C. Denham // Philosophical Transaction of the Royal Society A. – 1991. – V. 337. – P. 311-322.

156. Brushwyler, K.R. Characterization of a spectrally segmented photodiode-array spectrometer for inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy / K.R. Brushwyler, N. Furuta, G.M. Hieftje // Spectrochimica Acta (Part B). – 1991. – V. 46. – № 1. – P. 85-98.

157. Brushwyler, K.R. Use of a spectrally segmented photodiode-array spectrometer for inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy. Examination of procedures for the evaluation of detector limits / K.R. Brushwyler, N. Furuta, G.M. Hieftje // Talanta. – 1990. – V. 37. – № 1. – P. 23-32.

158. Butler, O.T. Atomic spectrometry update. Environmental analysis / O.T. Butler, W.R.L. Cairns, J.M. Cook, C.M. Davidson // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2013. – V. 28. – № 2. – P. 177-216.

159. Carter, S. Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials / S. Carter, A.S. Fisher, M.W. Hinds,

S. Lancaster // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2012. – V. 27. – № 12. – P. 2003-2053.

160. Deng, J.-H. Glow discharge optical emission spectrometry and its applications in domestic iron and steel industry. / J.-H. Deng // *Yejin Fenxi/Metallurgical Analysis*. – 2013. – V. 33. – I. 10. – P. 24-33.

161. Department of Analytical Chemistry and Pharmaceutical Technology: Selection of a multivariate calibration method. URL: <http://www.vub.ac.be/fabi/multi/select.pdf> (дата обращения 25.04.2024). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

162. El Faham, M.M. Limit of detection and hardness evaluation of some steel alloys utilizing optical emission spectroscopic techniques / M.M. El Faham, M. Okil, A.M. Mostafa // *Optics and Laser Technology*. – 2018. – V. 108. – P. 634-641.

163. Evans, E.H. Atomic spectrometry update. Advances in atomic spectrometry and related techniques / E.H. Evans, C.D. Palmer, C.M.M. Smith // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2012. – V. 27. – № 6. – P. 909-927.

164. Evans, E.H. Atomic spectrometry update: review of advances in atomic spectrometry and related techniques / E.H. Evans, M. Horstwoo, J. Pisonero, C.M.M. Smith // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2012. – V. 27. – № 6. – P. 779-800.

165. Farzaneh, M. CCD-based thermoreflectance microscopy: principles and applications / M. Farzaneh, K. Maize, D. Lüerßen, J.A. Summers, P.M. Mayer, P.E. Raad, K.P. Pipe, A. Shakouri, R.J. Ram, J.A. Hudgings // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2009. – V. 42. – P. 143001. Doi: 10.1088/0022-3727/42/14/143001.

166. Fossum E.R. A novel trench-defined MISIM CCD structure for X-ray imaging and other applications / E.R. Fossum // *IEEE Electron Device Letters*. May 1989. – V. 10. – I. 5. – P. 177-179. Doi: 10.1109/55.31712

167. Fossum E.R.; Hondongwa D.B. A Review of the Pinned Photodiode for CCD and CMOS Image Sensors / E.R. Fossum, D.B. Hondongwa // *IEEE Journal of the Electron Devices Society*. May 2014. – V. 2. – I. 3. – P. 33-43. Doi: 10.1109/JEDS.2014.2306412.

168. Fordham, J.L.A. Dynamic-range limitations of intensified CCD photon-counting detectors / J.L.A. Fordham, C.F. Moorhead, R.F. Galbraith // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. Feb. – 2000. – V. 312. – I. 1. – P. 83-88. Doi: 10.1046/j.1365-8711.2000.03155x.

169. Frydenvang, J. An optimized calibration procedure for determining elemental ratios using laser-induced breakdown spectroscopy / J. Frydenvang, K.M. Kinch, S. Husted, M.B. Madsen // *Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 85. – I. 3. – P. 1492-1500.

170. Gaigalas, A.K. Procedures for wavelength calibration and spectral response correction of CCD array spectrometers / A.K. Gaigalas, L. Wang, H.-J. He, P. DeRose // *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. – 2009. – V. 114. – I. 4 (1). – P. 215-228. Doi: 10.6028/jres.114.015

171. Garanin, V.G. Spectrum shift fitting technique for atomic emission spectrometry / V.G. Garanin, I.R. Shelpakova // *Spectrochimica Acta (Part B)*. – 2001. – V. 56, – № 4. – P. 351-362.

172. Gibson, B. Atomic spectrometry update. Review of advances in the analysis of metals, chemicals and functional materials / B. Gibson, S. Carter, A.S. Fisher, S. Lancaster, J. Marshall, I. Whiteside // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2016. – V. 29. – I. 11. – P. 1969-2021

173. Gifi, A. *Nonlinear Multivariate Analysis* / A. Gifi – Wiley: New York, 1990. – 579 p.

174. He, X. Analysis of magnesium and copper in aluminum alloys with high repetition rate laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy / X. He, B. Dong, Y. Chen, R. Li, F. Wang, J. Li, Z. Cai // *Spectrochimica Acta – Part B Atomic Spectroscopy*. – 2018. – V. 141. – P. 34-43.

175. Helz, A.W. Computer analysis of photographed optical emission spectra / A.W. Helz, F.G. Walthall, S. Berman // *Applied Spectroscopy*. – 1969. – V. 23, – № 5. – P. 508-518.

176. Hewes, C.S. Applications of CCD and switched capacitor filter technology / C.S. Hewes, R.W. Brodersen, D.D. Buss // *Proceedings of the IEEE*. – 1979. – V. 67. – I. 10. – P. 1403-1415. Doi: 10.1109/PROC.1979.11476.

177. Hollas, M. *Modern Spectroscopy* / M. Hollas. John Wiley & Sons: Chichester, UK, 2004.

178. Hotelling, H. *Multivariate Quality Control* / H. Hotelling // *Techniques of Statistical Analysis*, ed. C. Eisenhart, M. Hastay and W.A. Wallis. McGraw-Hill: New York, 1947. – P. 111-184.

179. *International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM): Vocabulaire international de metrologie – Concepts fondamentaux et generaux et termes associes (VIM)*. JCGM, 2008. – 200 P. URL: [www.bipm.org](http://www.bipm.org) (дата обращения 25.04.2024). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

180. ISO 17034:2016. General requirements for the competence of reference material producers. <https://www.iso.org/standard/29357.html> (дата обращения 25.04.2024). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

181. ISO/TR 16476:2016. Reference materials. Establishing and expressing metrological traceability of quantity values assigned to reference materials. <https://www.iso.org/standard/56654.html> (дата обращения 25.04.2024). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

182. Joosten, H.G. *Atomic Emission Spectrometry. AES-Spark, Arc, Laser Excitation* / H.G. Joosten, A. Golloch, J. Flock, S. Killewald – De Gruyter: New York, USA; Berlin, Germany, 2020.

183. Komel'kov, V.S. Electron-Optical High-Speed Camera for the Investigation of Transient Processes / V.S. Komel'kov, Y.E. Nesterikhin, M.I. Pergament // *Journal of the SMPTE*. – 1961. – V. 70. – P. 275-279.

184. Kondo, H. Optical emission spectrometry for optimization of steelmaking processes (Review). / H. Kondo, M. Aimoto, K. Wagatsuma // *Tetsu-To-Hagane / Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*. – 2014. – V. 100. – I. 7. – P. 846-856

185. Kosonocky, W.F. Control of blooming in charge-coupled imagers / W.F. Kosonocky, J.E. Carnes, M.G. Kovac, P. Levine, F.V. Shallcross, R.L. Rodgers III // *Radio Corporation of America Review*. – 1974. – V. 35. – P. 3-24.

186. Krishnamurthy, A. Precision characterization of the TESS CCD detectors: Quantum efficiency, charge blooming and undershoot effects / A. Krishnamurthy, J. Villasenor, S. Seager, G. Ricker, R. Vanderspek // *Acta Astronautica*. – 2019. – V. 160. – P. 46-55.

187. Kucharkowski, R. Contributions to accuracy improvement of simultaneous ICP atomic emission spectrometry using multi-line measurements of analyte and internal standard elements Applications for the analysis of permalloy / R. Kucharkowski, D. Jankova, E. Herrmann, A. John // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1998. – V. 361. – № 6-7. – P. 532-539.

188. Lecavelier Des Etangs, A. Observation of the central part of the beta Pictoris disk with an anti-blooming CCD / A. Lecavelier Des Etangs, G. Perrin, R. Ferlet, A. Vidal Madjar, F. Colas, C. Buil, F. Sevre, J.E. Arlot, H. Beust, A.M. Lagrange-Henri, J. Lecacheux, M. Deleuil, C. Gry // *Astronomy and Astrophysics*. – 1993. – V. 274. – P. 877-882. Doi: 10.1007/BF00984521.

189. Ling-Qiang M. Suppressing the influence of charge-coupled device vertical blooming on the measurement of laser beam quality factor (M2) of a near-infrared laser / M. Ling-Qiang, J. Kun-Hao, K. Qing-Qing, H. Zhi-Gang, S. Hua, Z. Ri-Hong // *Applied Optics*. – 2018. – V. 57. – I. 2. – P. 130-137. Doi: 10.1364/AO.57.000130.

190. Mansouri, A. Development of a Protocol for CCD Calibration: Application to a Multispectral Imaging System / A. Mansouri, F.S. Marzani,

P. Gouton // International Journal of Robotics and Automation. – 2005. – V. 20.  
Doi: 10.2316/Journal.206.2005.2.206-2784.

191. Marcus, R.K. Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy / R.K. Marcus, J.A.C. Broekaert. – John Wiley & Sons: New York, USA, 2003.

192. Martens, H. Multivariate calibration / H. Martens, T. Naes. – Wiley, Chichester, U.K, 1989. – 438 p.

193. Massart, D.L. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics (Data Handling in Science and Technology). Part A, B / D.L. Massart, B.M.G. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. De Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke.– Elsevier: Amsterdam, 1997, 1998.

194. Mayer, P.M. Theoretical and experimental investigation of the thermal resolution and dynamic range of CCD-based thermoreflectance imaging / P.M. Mayer, D. Lüerßen, R.J. Ram, J.A. Hudgings // Journal of the Optical Society of America A. – 2007. – V. 24. – I. 4. – P. 1156-1163. Doi: 10.1364/JOSAA.24.001156.

195. Mermet, J.M. Calibration in atomic spectrometry: A tutorial review dealing with quality criteria, weighting procedures and possible curvatures / J.M. Mermet // Spectrochimica Acta (Part B). – 2010. – V. 65. – № 7. – P. 509-523.

196. Mermet, J.M. A logical way through the limits of quantitation in inductively coupled plasma spectrochemistry / J.M. Mermet, G. Granier, P. Fichet // Spectrochimica Acta (Part B). – 2012. – V. 76. – № 10. – P. 221-225.

197. Mustafaev, A.S. A New Technique of Eliminating the Actual Plasma Background When Calibrating Emission Spectrometers with a CCD Recording System / A.S. Mustafaev, **A.N. Popova**, V.S. Sukhomlinov // Applied Sciences. – 2022. – № 12. – P. 1-16. Doi: 10.3390/app12062896.

198. NIST atomic spectra database <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (дата обращения 25.04.2024). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

199. Oda, E. Blooming suppression mechanism for an interline CCD image sensor with a vertical overflow drain / E. Oda, Y. Ishihara, N. Teranishi // International Electron Devices Meeting, Washington, DC, USA, 1983. – P. 501-504. Doi: 10.1109/IEDM.1983.190553.

200. Payling, R. Glow Discharge Optical Emission Spectrometry / R. Payling, D.G. Jones, A. Bengtson. – John Wiley & Sons: Chichester, UK, 1997.

201. Pool, P.J. Design aspects and characterization of EEV large-area CCDs for scientific and medical applications / P.J. Pool, W.A.F. Suske, J.E.U. Ashton, S.R. Bowring // Proceedings SPIE, Charge-Coupled Devices and Solid State Optical Sensors. 1 July 1990. – V. 1242. Doi: 10.1117/12.19428.

202. **Popova, A.N.** Development of new plasma technology methods in synthetic materials production and research / **A.N. Popova**, V.E. Kison, V.S. Sukhomlinov, A.S. Mustafaev // Materials Science Forum. – 2021. – V. 7. – P. 87-93. Doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1040.87

203. **Popova, A.N.** Scientific school of plasma nanotechnologies and plasma power engineering in Mining university / **A.N. Popova**, B.D. Klimenkov, A.Y. Grabovskiy // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Prikladnaya Nelineynaya Dinamika. – 2021. – V. 29. – I. 2. – P. 317-336. Doi: 10.18500/0869-6632-2021-29-2-317-336.

204. **Popova, A.N.** Determination of the Composition of Chalkogenid Glasses  $As_xSe_{1-x}$  by the Method of X-Ray Fluorescent Analysis / **A.N. Popova**, E.S. Lomakina, A.Yu. Egorova // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1384. – I. 1. № 012009. Doi: 10.1088/1742-6596/1384/1/012009.

205. **Popova, A.N.** Accounting for Interelement Interferences in Atomic Emission Spectroscopy: A Nonlinear Theory. / **A.N. Popova**, A.S. Mustafaev, V.S. Sukhomlinov // Applied Sciences. – 2021. – V. 11. – P. 1-17. Doi: 10.3390/app112311237.

206. **Popova, A.N.** A new intensity adjustment technique of emission spectral analysis when measured at the upper limit of the dynamic range of charge-

coupled devices / **A.N. Popova**, V.S. Sukhomlinov, A.S. Mustafaev // *Applied Sciences*. – 2022. – V. 12. – P. 6575-6575. Doi: 10.3390/app12136575.

207. Ralchenko, Y. Development of NIST Atomic Databases and Online Tools / Y. Ralchenko, A. Kramida // *Atoms*. – 2020. – V. 8. – I. 3. № 56. Doi: 10.3390/atoms8030056

208. Ramsey, M.H. Correlated variance in simultaneous inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry: its causes and correction by a parameter-related internal standard method / M.H. Ramsey, M. Thompson // *Analyst*. – 1985. – V. 110. – № 5. – P. 519-530.

209. Rosenberg, E. Atomic Absorption Spectrometry (AAS) and Atomic Emission Spectrometry (AES) (Book Chapter). *Handbook of Spectroscopy: Second, Enlarged Edition* / E. Rosenberg, U. Panne. – Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2014. – V. 2-4. – P. 507-582. Doi: 10.1002/9783527654703.ch15.

210. Russo, R.E. Laser ablation in analytical chemistry – A review / R.E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez, S.S. Mao // *Talanta*. – 2002. – V. 57. – P. 425-451. Doi: 10.1016/s0039-9140(02)00053-x

211. Sargent, M. The provision and use of traceability statements for reference materials / M. Sargent // *Accreditation and Quality Assurance*. – 2020. – V. 25. – № 5- 6. – P. 367-372. Doi: 10.1007/s00769-020-01450-8.

212. Sartoros, Ch. An expert system program for ICP-AES system diagnosis. *Spectrochimica Acta (Part B)* / Ch. Sartoros, J.-F. Alary, E.D. Salin, J.-M. Mermet // – 1997. – V. 52. – № 13. – P. 1923-1927.

213. Salder, D.A. Improvements in spectral line shape reproduction from spectrographs with CCD detection / D.A. Salder, D. Littlejohn, R. Riley, C.V. Perkins // *Applied Spectroscopy*. – 1996. – V. 50. – № 4. – P. 504-510.

214. Shabanova, E.V. Modeling of data structure for multivariate calibration in atomic emission spectrometry. *Progress in Chemometric research* / E.V. Shabanova, I.E. Vasilyeva / ed. A. Pomerantsev. – NY: NOVA Science Publishers, 2005. – P. 137-149.

215. Spectrometer FOUNDRY-MASTER UVR. <https://hha.hitachi-hightech.com/en/campaigns/foundry-master-smart/> (дата обращения 25.04.2024).

– Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

216. Strignov, A.R. Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms, English Edition / A.R. Strignov, N.S. Sventitskii. – New York: IFI/Plenum, 1968.

217. Sukhomlinov, V.S. Accounting for the effects of third elements in the emission spectral analysis and construction of global analytical techniques / V.S. Sukhomlinov, A.S. Mustafaev, **A.N. Popova**, H. Koubaji // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1. – № 012054. doi 10.1088/1742-6596/1384/1/012054.

218. Tendero, C. Atmospheric pressure plasmas: A review / C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince // Spectrochimica Acta (Part B). – 2006. – V. 61. – № 1. – P. 2-30.

219. Usala, J.D. Compressed sensing spectral imaging for plasma optical emission spectroscopy / J.D. Usala, A. Maag, T. Nelis, G. Gamez // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2016. – V. 31. – I. 11. – P. 2198-2206.

220. van Veen, E.H. Quantitative survey analysis by using the full inductively coupled plasma emission spectra taken from a segment charge coupled device detector: feasibility study / E.H. van Veen, S. Bosch, M.T.C. de Loose-Vollebregt // Spectrochimica Acta (Part B). – 1997. – V. 52. – № 3. – P. 321-327.

221. van Veen, E.H. Application of mathematical procedures to background correction and multivariate analysis in inductively coupled plasma-optical emission spectrometry / E.H. van Veen, M.T.C. de Loose-Vollebregt // Spectrochimica Acta (Part B). – 1998. – V. 53. – № 5. – P. 639-669.

222. Vasilyeva, I.E. Calibration model of simultaneous multielement atomic emission analysis using analytical line groups of each determined element / I.E. Vasilyeva, E.V. Shabanova // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1998. – V. 361. – № 3. – P. 280-282.

223. Vasilyeva, I.E. Selection of internal standard for determination B and P by ICP-MS in silicon photovoltaic materials / I.E. Vasilyeva, E.V. Shabanova, Yu.V. Sokolnikova, O.A. Proydakova, V.I. Lozhkin // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, – 1999. – V. 14. – № 9. – P. 1521-1523.

224. von Altrock, C. Advanced fuzzy logic control of a model car in extreme situations / C. von Altrock, B. Krause, H.J. Zimmermann // *Fuzzy Sets and Systems*. – V. 48. – № 1. – P. 41-45.

225. Wang, J. Research on video anti-blooming / J. Wang; Zh. Yang, Q. Guo // *3rd International Congress on Image and Signal Processing*, 16-18 October 2010. Yantai, China, 2010. – P. 491-494. – № 11676153. Doi: 10.1109/CISP.2010.5647088.

226. Webb, D.P. Line selection expert system for control of scanning inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / D.P. Webb, E.D. Salin // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1989. – V. 4. – № 8. – P. 793-796.

227. Weiss, Z. Emission yields and the standard model in glow discharge optical emission spectroscopy: Links to the underlying physics and analytical interpretation of the experimental data / Z. Weiss // *Spectrochimica Acta (Part B)*. – 2006. – V. 61. – № 2. – P. 121-133.

228. Weltmann, K.-D. The future for plasma science and technology / K.-D. Weltmann, J.F. Kolb, M. Holub, D. Uhrlandt, M. Šimek, K.K. Ostrikov, S. Hamaguchi, U. Cvelbar, M. Černák, B. Locke, A. Fridman, P. Favia, K. Becker // *Plasma Processes and Polymers*. – 2019. – V. 16. – I. 1. – № 1800118. Doi: 10.1002/ppap.201800118.

229. Witmer, A.W. A system for the automatic analysis of photographically recorded emission spectra / A.W. Witmer, J.A.J. Jansen, G.H. van Gool, G. Brouwer // *Philips technical Review*. – 1974. – V 34. – № 11-12. – P. 322-329.

230. Yaroshchuk, P. Comparison of principal components regression, partial least squares regression, multi-block partial least squares regression, and serial least squares regression algorithms for analysis of Fe in iron ore using LIBS /

P. Yaroshchuk, D.L. Death, S.J. Spencer // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2012. – № 27. – P. 92-98.

231. Yamada, T. A progressive scan CCD image sensor for DSC applications / T. Yamada, K. Ikeda, Y.G. Kim, H. Wakoh, T. Toma, T. Sakamoto, K. Ogawa, E. Okamoto, K. Masukane, K. Oda, M. Inuiya // IEEE Journal of Solid-State Circuits. – 2000. – V. 35. – I. 12. – P. 2044-2054. Doi: 10.1109/4.890321.

232. Zhou, J.-K. Extended dynamic-range techniques of CCD measurements / J.-K. Zhou, W.-M. Shen, M.-X. Tang // Opto-electronic Engineering. 2006. [https://en.cnki.com.cn/Article\\_en/CJFDTotat-GDGC200610018.htm](https://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotat-GDGC200610018.htm) (дата обращения 25.04.2024). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Краткие технические характеристики эмиссионного спектрометра «СПАС-02»

#### Оптическая схема:

- схема Пашена-Рунге;
- диаметр круга Роуланда: 330 мм;
- обратная дисперсия: 1,4 нм/мм;
- дифракционная решетка: 2100 штр./мм;
- система многоэлементных ПЗС с общим количеством каналов более 21000 и размером канала около 8 мкм;
- спектральный диапазон: 176-457 нм (невакуумный вариант: 190-457 нм);
- автоматическое профилирование и учет дрейфа.

#### Вакуумная система:

- безмасляный форвакуумный насос;
- компьютерный контроль вакуума.

#### Система возбуждения спектра:

- низковольтная униполярная искра в атмосфере аргона;
- компьютерный контроль частоты разрядов, напряжения и энергии импульсов;
- автоматическая смена параметров разряда при переходе от обыскривания к анализу;
- открытая конструкция столика;
- несменяемый вольфрамовый электрод;
- приспособления для анализа состава проволоки и прутков.

#### Система управления и обработки:

- встроенный компьютер;
- операционная система Windows2000;
- выход на монитор и принтер;
- возможность подключения к сети предприятия и Internet;

- перенос результатов измерений с помощью USB-drive.

Программное обеспечение:

- совместимо с Windows 98/2000/XP;
- графическое представление спектра;
- база данных спектральных линий для качественного анализа;
- автоматическое профилирование и учет дрейфа;
- контроль процесса обыскривания;
- индивидуальный учет спектрального фона для каждой линии;
- использование нескольких спектральных линий и линий сравнения для каждого элемента;
- автоматический выбор лучшей линии сравнения;
- уникальный алгоритм обработки результатов, основанный на использовании методов корреляционного анализа, для уменьшения случайных и систематических ошибок;
- автоматический учет межэлементных аддитивных и мультипликативных влияний;
- учет разбавления основы;
- одно- и двухточечная рекалибровка.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Краткие технические характеристики эмиссионного спектрометра «СПАС-05»

#### Оптическая схема:

- схема Пашена-Рунге;
- диаметр круга Роуланда: 330 мм;
- обратная дисперсия: не более 1,4 нм/мм;
- дифракционная решетка: 2100 штр./мм;
- система многоэлементных ПЗС с общим количеством каналов более 25000 и размером канала около 8 мкм;
- спектральный диапазон: 174-455 нм (невакуумный вариант: 185-455 нм);
- ширина спектральной щели: не более 10 мкм;
- спектральное разрешение: не более 0,05 нм;
- минимальное время цикла накопления спектра: не менее 0,001 с.

#### Корпус

Новый дизайн корпуса и используемый композитный материал с низким коэффициентом теплопроводности обеспечивают:

- великолепную помехозащищённость;
- устойчивость к температурным колебаниям;
- защиту от воздействий окружающей среды;
- лёгкий доступ к конструкции при техническом обслуживании.

#### Оптический блок

Вакуумное исполнение:

- позволяет получить лучшие метрологические характеристики среди спектрометров, построенных с использованием ПЗС-линеек;
- уменьшает зависимость от колебаний температуры окружающей среды.

Новая конструкция полихроматора:

- более прочная и стабильная;

- устойчива к вибрациям и транспортировке;
- позволяет максимально точно настроить ключевые линии элементов;
- допускает перенастройку в случае существенных изменений аналитических задач.

#### Искровой штатив

Новая конструкция обеспечивает:

- легкую и быструю установку образца;
- быстрый съём крышки искрового столика для обслуживания области электрода;
- замену защитного стекла за 30 секунд;
- лёгкий доступ к линзе.

#### Искровой генератор

Новый источник возбуждения спектров позволяет выбрать конфигурацию, оптимальную для поставленной аналитической задачи.

Различные режимы и их комбинации – высокоэнергетическое обыскривание, искровые режимы с различными параметрами, включая квазидуговой, – позволяют решать аналитические задачи широкого спектра.

#### Система возбуждения спектра:

- низковольтная униполярная искра (или квази-дуга) в атмосфере аргона;
- двунаправленный обдув аргоном искрового промежутка (боковой и коаксиальный);
- компьютерный контроль частоты разрядов, напряжения и энергии импульсов;
- оптимизация параметров возбуждения спектров как для примесей (единиц ppm), так и для высоких содержаний элементов (до 45 %);
- автоматическая смена параметров разряда при переходе от обыскривания к анализу;
- вольфрамовый электрод, не требующий замены;

– предварительный разрядник обеспечивает стабильную воспроизводимость параметров разрядных импульсов.

Вакуумная система «чистая оптика»:

– вакуумный насос с низким уровнем шума, с отсечным клапаном и ловушкой масляного тумана;

– компьютерное управление составом остаточной среды в полихроматоре, поддержание оптимального уровня вакуума;

– дискретный режим работы вакуумного насоса (соотношение включенного состояния к общему времени работы 1 к 20) с целью исключения нагрева вакуумного масла и увеличения ресурса работы насоса;

– вакуумная система может работать в автономном круглосуточном режиме, благодаря этому спектрометр готов к работе в любое время.

#### Система управления и обработки

– Встроенный компьютер:

– - операционная система Windows 10;

– монитор FullHD, клавиатура, мышь, источник бесперебойного питания;

– возможность подключения принтера, дополнительного или дублирующего монитора;

– возможность подключения к сети предприятия и сети Интернет.

#### Программное обеспечение

ПО «СПАС-05» адаптировано под операционную систему Microsoft Windows и обладает широким набором функций:

– управление газо-вакуумной системой;

– графическое отображение спектра с возможностью идентификации спектральных линий;

– экспорт результатов анализа в MS Word и OpenOffice;

– расчет концентраций в % и ppm;

– марочник сплавов с возможностью добавления собственных марок;

– одноточечная и двухточечная рекалибровка;

- индикатор процесса анализа;
- возможность проведения качественного анализа, если на спектрометр не установлена соответствующая методика;
- защита от несанкционированного доступа к заводским калибровкам (режим работы *Лаборант*) с возможностью проведения таких работ под контролем представителя завода-изготовителя (режим *Инженер*);
- возможность создания собственных аналитических методик.

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Проверка предположения о неизменности формы калибровочной кривой

Исследуем подробнее вопрос справедливости предположения о том, что форма калибровочной кривой зависимости **измеренной** (а не испускаемой примесными атомами в источнике света) интенсивности аналитической линии примесных атомов от их концентрации в анализируемом образце при изменениях параметров спектрометра в процессе эксплуатации остается неизменной. Практика показывает, что в большинстве случаев это предположение оправдано. Однако, в ряде ситуаций оказывается, что рекалибровка градуировочной кривой, проведенная по алгоритму, основанному на этом предположении, не приводит к восстановлению работоспособности спектрометра. В связи с этим выясним, каковы условия, при которых это предположение выполняется.

Как отмечалось, связь интенсивности излучения аналитической линии  $I_0$  на входной щели спектрометра зависит от концентрации в нем примеси и параметров  $\vec{Y}$  (см. (2.15)), формула (B.1):

$$I_0 = I_0(C, \vec{Y}) \rightarrow C = I_0^{-1}(I_0, \vec{Y}), \quad (\text{B.1})$$

где  $I_0^{-1}(w, \vec{Y})$  – функция, обратная функции  $w = I_0(C, \vec{Y})$  ( $w$  – некоторая скалярная величина) то есть, для которой при любых  $w$  выполняется тождество:

$$w \equiv I_0[I_0^{-1}(w, \vec{Y}), \vec{Y}].$$

Рассматривая соотношения (2.17), (2.18), как уравнения для нахождения концентрации  $C$ , с учетом (2.20) можно получить (B.2):

$$C = I_0^{-1} \left[ \frac{I - I_F}{\tilde{K}(\vec{Z}, \vec{Y})K(\vec{X})}, \vec{Y} \right] = I_0^{-1} \left[ \frac{I' - I'_F}{\tilde{K}(\vec{Z}', \vec{Y}')K(\vec{X}')} , \vec{Y}' \right];$$

$$I_F = \tilde{K}(\vec{Z}, \vec{Y})[K(\vec{X})I_{pl}(\vec{Y}) + I_n(\vec{X})];$$

$$I'_F = \tilde{K}(\vec{Z}', \vec{Y}') [K(\vec{X}')I_{pl}(\vec{Y}') + I_n(\vec{X}')].$$
(B.2)

В соотношениях (В.2) вид обратной функции  $I_0^{-1}(w, \vec{Y})$  определяется, очевидно, зависимостью функции  $I_0(C, \vec{Y})$  от аргумента  $C$  и параметров  $\vec{Y}$ . Отсюда следует, что, строго говоря, равенство (В.3)

$$I_0^{-1}(w, \vec{Y}) = I_0^{-1}(w', \vec{Y}') \quad (\text{В.3})$$

для произвольной функции  $I_0 = I_0(C, \vec{Y})$  не выполняется. Это возможно лишь тогда, когда  $\vec{Y} = \vec{Y}'$ . То есть, обычно используемый алгоритм рекалибровки корректно применять только, если в процессе эксплуатации прибора не изменяются параметры блоков спектрометра, ответственные за формирование интенсивности аналитической линии до системы освещения входной щели: параметры генератора, межэлектродное расстояние и т.п. В этом случае из соотношений (В.2) имеем (В.4):

$$I - I_F = \frac{\tilde{K}(\vec{Z}, \vec{Y})K(\vec{X})}{\tilde{K}(\vec{Z}', \vec{Y}')K(\vec{X}')} (I' - I'_F) = \varphi(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}, \vec{X}', \vec{Y}', \vec{Z}') (I' - I'_F). \quad (\text{В.4})$$

Таким образом, получен уже известный результат – в случае, когда коэффициенты пропускания и преобразования не зависят от интенсивности  $I_0$ , связь между величинами  $I$  и  $I'$  – линейная. Однако, в отличие от полученных ранее результатов, где коэффициенты преобразования выражены только через характеристики спектрометра после их изменения, в (В.4) присутствуют характеристики, как до, так и после изменения.

Также в соответствии с полученными ранее результатами из (В.2), (В.4) следует, что если величины  $K(\vec{X}, I_0)$ ,  $\tilde{K}(\vec{Z}, \vec{Y}, I_0)$  зависят от интенсивности  $I_0$ , то функция  $I = F_I(I')$  становится нелинейной. Действительно, в этом случае перестают быть линейными уравнения (2.17), (2.18) для нахождения  $I_0$  как функции интенсивности  $I$ .

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

### Традиционный метод учета влияния «третьих» элементов

Как и ранее, предполагается, что есть  $N$  определяемых элементов и  $M$  измерений концентраций этих элементов в ГСО или СОП, а зависимость концентрации  $i$ -того элемента от интенсивности в отсутствие влияний «третьих» элементов его аналитической линии определяется функцией (4.3).

Как говорилось, в программах обработки данных эмиссионных спектрометров функция  $F_i(I_i)$ , как правило, представляется в виде полинома некоторой степени, которая (степень) определяется аналитической методикой. Если  $C_i^{(j)}$  – паспортное значение концентрации  $i$ -того элемента в  $j$ -том эталоне, то коэффициенты в полиноме (4.1) находятся по методу наименьших квадратов (МНК) из минимизации функционала, формулы (Г.1):

$$S_i = \sum_{j=1}^M [C_i^{(j)} - F_i(I_i^{(j)})]^2 \cdot \frac{1}{W_{ij}}; W_{ij} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I_i^{(j)}}{I_i^{(j)}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_i^{(j)}}{C_i^{(j)}}\right)^2}, \quad (\text{Г.1})$$

где  $W_{ij}$  – статистический вес при измерении аналитической линии  $i$ -того элемента по результатам анализа  $j$ -того эталона;  $\Delta I_i^{(j)}, \Delta C_i^{(j)}$  – абсолютные ошибки измерения интенсивности  $I_i^{(j)}$  и паспортного значения концентрации  $C_i^{(j)}$ . Если функция (4.3) – полином от переменной  $I_i^{(j)}$  порядка  $K$  с коэффициентами  $a_1, \dots, a_K$ , то выполняется (Г.2):

$$\frac{\partial S_i}{\partial a_k} = 0; \frac{\partial^2 S_i}{\partial a_k^2} > 0; k = 1, \dots, K; \quad (\text{Г.2})$$

$$F_i(I_i) \equiv F_i(I_i, a_1, \dots, a_K).$$

Таким образом, для нахождения функции  $F_i(I_i)$  необходимо использовать комплект эталонов в котором отсутствуют влияния «третьих» элементов, например, эталоны одного типа сплавов с небольшими (в известной степени) концентрациями примесных элементов.

Величина, которая описывает зависимость концентрации  $i$ -того элемента от интенсивностей аналитических линий других элементов, имеет вид (Г.3):

$$\varphi_i = C_i - F_i(I_i) \equiv \varphi_i(I_i, I_m, \dots, I_{m+V-1}). \quad (\Gamma.3)$$

Обозначения индексов  $m, V, s$  были определены ранее. Производится аппроксимация зависимости функции  $\varphi_i$  от интенсивности  $I_{m+s}$  линейной зависимостью в виде (Г.4):

$$\varphi_i^s(I_{m+s}, I_i) = b_{m+s}I_{m+s} + d_{m+s}I_iI_{m+s}, \quad (\Gamma.4)$$

где первый член учитывает, так называемое, аддитивное влияние, а второй – мультипликативное. При этом считается, что влияния различных элементов складываются аддитивно.

Как правило, при разработке программ учета влияния «третьих» элементов на результаты эмиссионного анализа в мультипликативном члене используют не интенсивность  $I_i$ , а концентрацию  $C_i$ . Это приводит к необходимости решения систем уравнений для относительных концентраций содержащихся в пробе элементов методом последовательных приближений. Форма (Г.4) позволяет избежать этого и определять относительную концентрацию каждого элемента независимо от остальных.

Будем решать задачу последовательно. Положим сначала  $s = 0$  и найдем коэффициенты  $b_m, d_m$ , минимизируя функционал (Г.5):

$$S_{i0} = \sum_{j=1}^M [\varphi_{ij} - \varphi_i^0(I_m)]^2 \cdot \frac{1}{W_{ij}} = \sum_{j=1}^M [\varphi_{ij} - I_m^{(j)}(b_m + d_m I_i^{(j)})]^2 \cdot \frac{1}{W_{ij}}. \quad (\Gamma.5)$$

Таким образом, на нулевом шаге функция, аппроксимирующая массив  $C_i$  с учетом влияния элемента номер  $m$  на определение концентрации элемента номер  $i$  будет равна (Г.6):

$$F_i^0 = F_i(I_i, a_1, \dots, a_K) + \varphi_i^0(I_m, I_i). \quad (\Gamma.6)$$

Затем, с использованием найденных значений коэффициентов  $b_m, d_m$  положим  $s = 1$  и введем величину (Г.7):

$$\varphi_i^1 = C_i - F_i(I_i) - \varphi_i^0(I_m, I_i) = C_i - F_i(I_i) - I_m(b_m + d_m I_i), \quad (\Gamma.7)$$

которая аппроксимируется функцией (Г.8):

$$\varphi_i^1(I_{m+1}, I_i) = I_{m+1}(b_{m+1} + d_{m+1}I_i). \quad (\Gamma.8)$$

Далее минимизируем функционал (Г.9):

$$\begin{aligned}
 S_{i1} &= \sum_{j=1}^M [\varphi_{ij}^1 - \phi_i^1(I_m, I_i)]^2 \cdot \frac{1}{W_{ij}} = \\
 &= \sum_{j=1}^M [\varphi_{ij}^1 - I_{m+1}^{(j)}(b_{m+1} + d_{m+1}I_i^{(j)})]^2 \cdot \frac{1}{W_{ij}}
 \end{aligned} \tag{Г.9}$$

и найдем коэффициенты  $b_{m+1}$ ,  $d_{m+1}$  и т. д. Таким образом, на  $s$ -том шаге функция, аппроксимирующая массив  $C_i$  с учетом влияния элементов с номерами от  $m$  до  $m + s$  будет равна (Г.10):

$$\begin{aligned}
 F_i^s &= F_i(I_i, a_1, \dots, a_K) + \sum_{q=0}^s \phi_i^q(I_{m+q}, I_i) = \\
 &= F_i(I_i, a_1, \dots, a_K) + \sum_{q=0}^s I_{m+q}(b_{m+q} + d_{m+q}I_i).
 \end{aligned} \tag{Г.10}$$

Минимизация функционала  $S_{is}$  на  $s$ -том шаге дает:

$$\begin{aligned}
 b_{m+s} &= \frac{(A_{22}^s f_1^s - A_{12}^s f_2^s)}{A_{11}^s A_{22}^s - A_{12}^s A_{21}^s}; \quad d_{m+s} = \frac{(A_{11}^s f_2^s - A_{21}^s f_1^s)}{A_{11}^s A_{22}^s - A_{12}^s A_{21}^s}; \\
 A_{11}^s &= \sum_{j=1}^M \frac{I_{m+s}^{(j)2}}{W_{ij}}; \quad A_{12}^s = A_{21}^s = \sum_{j=1}^M \frac{I_{m+s}^{(j)2} I_i^{(j)}}{W_{ij}}; \\
 A_{22}^s &= \sum_{j=1}^M \frac{I_{m+s}^{(j)2} I_i^{(j)2}}{W_{ij}}; \\
 f_1^s &= \sum_{j=1}^M \frac{\varphi_{ij}^s I_{m+s}^{(j)}}{W_{ij}}; \quad f_2^s = \sum_{j=1}^M \frac{\varphi_{ij}^s I_{m+s}^{(j)} I_i^{(j)}}{W_{ij}}; \\
 \varphi_{ij}^s &= C_{ij} - F_i(I_{ij}) - \sum_{q=0}^s I_{m+q}^{(j)}(b_{m+q} + d_{m+q}I_i^{(j)}).
 \end{aligned} \tag{Г.11}$$

Формулы (Г.11) и дают решение поставленной задачи.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

### Решение модельной задачи для трех влияющих элементов

Для проверки разработанной методики учета межэлементных влияний рассматривается следующая модельная задача. В качестве функции  $C_i = F_i(I_i)$  (где концентрация выражена в процентах) для  $i$ -того элемента берется модельная функция  $F_{im}(I_i)$  в виде полинома третьей степени (Д.1):

$$F_{im}(I_i) = a_1 I_i + a_2 I_i^2 + a_3 I_i^3, \quad (\text{Д.1})$$

где  $a_1, a_2, a_3$  – некоторые постоянные. В качестве массива средних интенсивностей без учета влияний эталона с номером  $j$  возьмем (Д.2):

$$I_i^j = \frac{j}{3}; \quad j = 0 \dots 36. \quad (\text{Д.2})$$

То есть,  $M = 37$ . Число влияющих элементов возьмем равное 3. Предполагается, что в данном численном эксперименте влияния трех элементов описываются гауссовскими функциями с различной полушириной и амплитудами (Д.3):

$$\begin{aligned} I_{m1} &= I_{m1}^0 \exp[0.5(I_i - 10)^2]; \\ I_{m2} &= I_{m2}^0 \exp[0.7(I_i - 20)^2]; \\ I_{m3} &= I_{m3}^0 \exp[0.3(I_i - 30)^2]; \\ I_{m1}^0 &= 7; \\ I_{m2} &= -1.5 \cdot I_{m1}^0; \\ I_{m3} &= 2 \cdot I_{m1}^0 \end{aligned} \quad (\text{Д.3})$$

Суммарное влияние трех элементов представим в виде (Д.4):

$$\begin{aligned} f_m &= b_1 I_m + b_2 I_m I_i; \\ I_m &= I_{m1} + I_{m2} + I_{m3}, \end{aligned} \quad (\text{Д.4})$$

где  $b_1, b_2$  – некоторые постоянные.

Кроме того, для моделирования ошибки измерений вводится случайная функция  $X(M, \Delta x, j)$  с нормальным распределением и нулевым средним значением (где  $\Delta x$  – дисперсия нормального распределения), которая определяет относительное отклонение в результате случайной ошибки при определении концентрации элемента в эталоне с номером  $j$ . Таким образом,

при каждом расчете (моделирование измерений концентрации  $i$ -того элемента) для различных  $j$  (разных «эталонов») генерируется набор  $M = 37$  (число эталонов) значений этой функции с заданной дисперсией и нулевым средним значением.

Таким образом, в данной модели влияния трех элементов «измеренная относительная концентрация»  $C_{ie}(I_i^j)$  для эталона с номером  $j$ , выраженная в долях имеет вид (Д.5):

$$C_{ie}(I_i^j) = 0,01 \cdot [F_i(I_i^j) + f_m(I_i^j)] \left[ 1 + \frac{X(M, \Delta x, j)}{(1+j)^{0.2}} \right], \quad (\text{Д.5})$$

где множитель  $\frac{1}{(1+j)^{0.2}}$  моделирует уменьшение СКО измерения при росте концентрации.

На рисунке 4.1 приведены результаты моделирования «измерения» относительной концентрации  $i$ -того элемента в комплекте из 37 «эталонов» в зависимости от интенсивности  $I_i^j$ , а также функция  $F_{im}(I_i)$  определенная формулой (Д.1).

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

### Алгоритм построения градуировочных кривых с учетом разработанной нелинейной теории

Согласно линейной теории:  $C_i = F_i(I_i)$  в виде полинома некоторой степени.

Алгоритм построения градуировочных кривых выглядит следующим образом:

1) получение массива данных  $\{I_i\}$  с использованием имеющихся ГСО или СОП;

2) построение зависимости  $C(I)$ ;

3) определение точек (соответствующих конкретным эталонам), отклонение которых от общей зависимости существенно превосходит СКО, с использованием данных об СКО параллельных измерений каждого эталона;

4) нахождение констант  $a_1, \dots, a_K$  функции  $F_i(I_i, a_1, \dots, a_K)$  с исключением из рассмотрения этих точек;

5) с помощью паспортов эталонов, определенных по п. 3), обнаружение в этих эталонах элементов, которые являются влияющими и концентрация которых (в этих же эталонах) существенно превосходит таковую в эталонах, систематическое отклонение точек которых от общей зависимости находится в пределах СКО;

6) произвольный выбор одного из элементов по п. 5);

7) нахождение коэффициентов  $b_m, d_m$  для выбранного влияющего элемента;

8) выбор следующего из найденных по п. 5) и т. д.

Как показали модельные расчеты, исключение точек по п. 6), 7) не является обязательным, хотя и оправдано с математической точки зрения.

Критерием построения адекватной градуировочной характеристики является отклонение точек экспериментального массива в координатах  $C_{расч}(C_{пасп})$  по п. 1), не превосходящее СКО измерений, от прямой  $C_{расч} = C_{пасп}$ .

## ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

## Патент

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2790797

**СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ  
СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ  
СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В МЕТАЛЛАХ И  
СПЛАВАХ**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования "Санкт-  
Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Мустафаев Александр Сеит-Умерович (RU),  
Сухомлинов Владимир Сергеевич (RU), Попова Анна  
Николаевна (RU), Бровченко Иван Витальевич (RU)*

Заявка № 2022114121

Приоритет изобретения 26 мая 2022 г.

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 28 февраля 2023 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 26 мая 2042 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



**ПРИЛОЖЕНИЕ И****Акт о внедрении**

Утверждаю

Директор  
ООО «ИВС»  
Светличный Р.В.

Дата «25» июня 2024 г.

Печать организации

**АКТ**

о внедрении результатов кандидатской диссертации  
**Поповой Анны Николаевны**  
по научной специальности 2.2.8 «Методы и приборы контроля и диагностики  
материалов, изделий, веществ и природной среды»

Комиссия (НТС) в составе:

Председатель - директор ООО «ИВС» Светличный Р.В.

Члены комиссии:

- главный инженер ООО «ИВС» Иванов В.А., начальник отдела разработок  
ООО «ИВС» Сухомлинов В.С.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему  
«Методы повышения точности атомно-эмиссионного спектрального анализа  
для приборов с системами регистрации на основе фотоприемников с  
зарядовой связью», представленной на соискание ученой степени кандидата  
технических наук, использованы при оптимизации работы компьютерной  
программы обработки измерений эмиссионного спектрометра СПАС-01  
(номер по Госреестру 61312-15) ООО «ИВС» (Ленинградская обл.) в виде  
математических алгоритмов:

- методик расчета и моделирования процессов нелинейного влияния  
третьих элементов на интенсивность аналитических линий;
- математической модели обработки массивов оцифрованных данных об  
интенсивности аналитических линий, зарегистрированных в каждом пикселе  
приборов с зарядовой связью системы регистрации эмиссионного  
спектрометра.

По результатам совместных разработок получен 1 патент и подана 1 заявка  
на государственную регистрацию программы для ЭВМ.

Использование указанных результатов позволяет **существенно**  
(количественно – в зависимости от аналитической методики и определяемого  
элемента)

повысить качество предоставляемых услуг: увеличить точность измерений от 10 % до трех раз; уменьшить пределы обнаружения примесей в веществах до нескольких раз; уменьшить среднеквадратичное отклонение при эмиссионном анализе элементного состава веществ до нескольких раз;

– сократить затраты на проведение работ по индивидуальной настройке эмиссионных спектрометров приблизительно в три раза.

**Председатель комиссии**

Директор ООО «ИВС»



(Светличный Р.В.)

**Члены комиссии:**

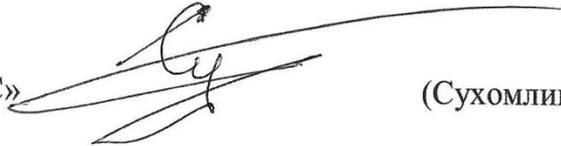
Главный инженер ООО «ИВС»



(Иванов В.А.)

Начальник отдела

разработок ООО «ИВС»



(Сухомлинов В.С.)