

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*

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2024

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II».

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Мустафаев Александр Сеит-Умерович

Официальные оппоненты:

Марголин Владимир Игоревич

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», кафедра микрорадиоэлектроники и технологии радиоаппаратуры, профессор;

Махмудов Хайрулло Файзуллаевич

кандидат физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, лаборатория физики прочности, ведущий научный сотрудник.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук, г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится **27 сентября 2024 г. в 13:00** на заседании диссертационного совета ГУ.6 Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д. 2, **аудитория № 1171а**.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 27 июля 2024 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



УСТИНОВ
Денис Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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).

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.).

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

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 «Нанозфизика 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, 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,

заклучения, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель, задачи работы и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования, и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В 1 главе диссертации исследовано современное состояние проблемы определения элементного состава проб металлов и сплавов методом АЭСА с системами регистрации на основе ПЗС, существующие алгоритмы обработки и модели представления информации, выбора оптимальных аналитического параметра и градуировочной зависимости интенсивности аналитических линий от концентрации

соответствующих элементов в пробе. В конце 1 главы сформулированы цель и задачи научного исследования.

Во 2 главе диссертации предложена методика определения интенсивности возникающего при проведении АЭСА ФИП, существенно влияющего на результаты измерений.

В 3 главе диссертации предложена методика расширения динамического диапазона ПЗС-элементов системы регистрации спектров современных приборов АЭСА.

В 4 главе диссертации представлена нелинейная теория учета влияния «третьих» элементов на результаты определения концентрации конкретного элемента исходя из первых принципов. Разработан математический алгоритм для программного обеспечения приборов АЭСА.

Все разработанные методики и алгоритмы успешно проверены на спектрометрах отечественного производства.

В заключении представлены выводы по результатам исследований в соответствии с поставленной целью и решенными задачами.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

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.

В современных спектрометрах ФИП учитывается при помощи специальных отметок пикселей ПЗС, на которые

попадает изображение аналитической линии в соответствующем окне программы (рисунок 1). Места спектра выбираются произвольно и соединяются полиномом 0 или 1 порядка. Алгоритм нахождения точного значения ФИП I_F , основан на том, что при нулевой концентрации элемента в пробе интенсивность его аналитической линии за вычетом I_F равна нулю. Исходные данные – разностные массивы концентраций элемента в комплекте из N СО и соответствующих разностей интенсивностей (1). Связь массивов аппроксимируется по методу наименьших квадратов (МНК) полиномом (2). Величина I_F находится из соотношений (3), где ΔI_0 – корень алгебраического уравнения (4). Тогда градуировочная кривая имеет вид (5).

Алгоритм рекалибровки градуировочных кривых по причине изменения в ходе эксплуатации спектрального коэффициента пропускания K реализован с учетом всех факторов (см. рисунок 2): а) параметры, определяющие спектральный коэффициент пропускания спектрометра (s) $(x_1, \dots, x_s) = \vec{X}$; б) параметры, от которых зависит интенсивность аналитической линии до попадания в систему освещения входной щели (g) $(y_1, \dots, y_g) = \vec{Y}$; в) параметры, определяющие коэффициент преобразования интенсивности в оцифрованный сигнал, обрабатываемый программой спектрометра (m) $(z_1, \dots, z_m) = \vec{Z}$. Получена градуировочная кривая спектрометра после изменения его коэффициента пропускания с точностью до произвольной степени по интенсивности. При обычно выполняющихся условиях, когда $K = K(\vec{X})$, $K_C = K_C(\vec{Z}')$, где K_C – коэффициент преобразования интенсивности, падающей на ПЗС, формулы имеют вид (6). Функция $F_a(I)$ известна, нет необходимости в повторной градуировке спектрометра, для этого достаточно двух СО (а не $\sim 10-30$ как обычно).

Произведена экспериментальная проверка результатов (рисунок 3). В области малых интенсивностей наклон кривых на рисунке 3б (в отличие от 3а) далек от оптимального, равного 1. На рисунке 4 сравниваются зависимости относительных наклонов $D_0(I), D_F(I)$, определяемых соотношениями (7), где $F(I)$ – полином, коэффициенты которого находятся методом МНК по стандартной методике, что подтверждает выводы, сделанные на основании кривых рисунка 3. Результаты позволяют обеспечить минимально возможное среднеквадратичное отклонение (СКО) при анализе, в том числе и при низких содержаниях элемента в пробе. В случае, когда ошибка при учете ФИП превышает 3σ фона (где σ – СКО фонового излучения плазмы от его среднестатистического значения), возможно уменьшение ПО примесного элемента в пробе. Введение численного коэффициента k перед относительной интенсивностью приводит градуировки для различных спектрометров к близким кривым (особенно, в области низких концентраций), независимо от различных конструктивных особенностей спектрометров и использования различных комплектов СО (см. рисунок 3а). Это открывает возможности проведения первичной градуировки спектрометров для конкретных типов сплавов не по комплектам из нескольких десятков СО, а по двум эталонам по алгоритму рекалибровки линейным преобразованием интенсивностей.

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.

Для проб, концентрации элементов в которых изменяются в широких пределах (порядка 10^4), интенсивность аналитической линии элемента для образца с минимальной концентрацией находится на уровне ПО, а с максимальной – превышает верхний предел используемых ПЗС. С ростом интенсивности выше предела ПЗС происходит уширение изображения линии без увеличения ее высоты (т.н. blooming-эффект, рисунок 5), что дает существенную систематическую ошибку. Также резко возрастает величина $D_F(I)$, что, в свою очередь, приводит к росту СКО. В зависимости от методики, время кадра ПЗС составляет 10^{-3} с, процесс повторяется от десятков до тысяч раз при одном измерении; результат – массивы значений интенсивности аналитической линии по кадрам в каждом из пикселей, попадающих в изображение этой линии (см. рисунки 1, 5). Далее вычисляется массив суммарной по пикселям интенсивности и по нему определяется ее среднее значение. Величина I_{nk} – интенсивность, попадающая в n -ый пиксел до ее оцифровки системой регистрации (истинная интенсивность) при регистрации k -того кадра. Средняя по M кадрам интенсивность в k -том пикселе \bar{I}_n будет (8). Средняя по кадрам измеряемая величина интенсивности после оцифровки в том же пикселе \bar{I}_{nm} , будет меньше величины (8) за счет того, что некоторые, близкие к центру линии, пикселы освещены слишком интенсивно и в этих пикселях выполняется (9), где I_{max} – предельная для пиксела интенсивность. Значения I_{nk} статистически имеют гауссовское распределение, и в пикселях, где истинная интенсивность $I_{nk} < I_{max}$ и $I_{nk} \geq I_{max}$ выполняется, соответственно (10). Их статистическое распределение является частью гауссовского с теми же параметрами \bar{I}_n и σ_n . Математически связываются параметры полного массива интенсивностей изучаемых аналитических

линий I_{nk} с параметрами массива измеряемых интенсивностей I_{nmk} в виде системы алгебраических нелинейных уравнений, которая решается численно. После проведения коррекции в пикселях, близких к центру линии интенсивность растет, а удаленных от центра – остается постоянной (рисунок 6). При этом полуширина линии падает, а ширина по основанию не изменяется. На рисунке 7 приведены градуировки для анализа Al в сталях. Видно, что диапазон определяемых концентраций существенно расширен. Основные полученные в этой части работы результаты (математический алгоритм коррекции измеряемой интенсивности аналитических линий вблизи верхнего предела ПЗС; алгоритм обработки данных систем регистрации на ПЗС; показано, что при значительной относительной дисперсии по кадрам 20 % и более коэффициент коррекции может достигать 1,6) позволяют модифицировать программное обеспечение приборов АЭСА для увеличения наклона градуировочных кривых в области больших концентраций легирующих элементов.

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.

Аналитический сигнал определяемого элемента в системе регистрации зависит от концентрации в анализе ряда других элементов. Наиболее удобен при этом метод расчета поправок, но его существенный недостаток – априорно принимаемая линейная зависимость величины соответствующей поправки к концентрации определяемого элемента в пробе ϕ_i^j от интенсивности аналитической линии

(или от концентрации) влияющего и определяемого элемента (формула 11), где I_i, I_k – интенсивности аналитических линий i -того определяемого и k -того влияющего элементов, соответственно; b_k, d_k – численные коэффициенты, подлежащие определению. Проведен анализ возможного влияния примесных и легирующих элементов на регистрируемую интенсивность аналитической линии определяемого элемента (с учетом различных процессов, протекающих в рабочей камере спектрометра). Методами математического анализа функций многих переменных получено соотношение для поправки к концентрации (12) (аналог формулы (11)). N_0 – степень полинома $C_i = F_i(I_i)$ – описывает зависимость концентрации определяемого элемента от измеряемой интенсивности его аналитической линии при отсутствии влияний; M_0 – старшая степень разложения в ряд по степеням I_k^n функций, входящих в первое равенство (12); $d_{ik}, A_1^{(ik0)}, \dots, A_{M_0}^{(ik0)}; A_1^{(ik1)}, \dots, A_{M_0}^{(ik1)}; \dots; A_1^{(ikN_0)}, \dots, A_{M_0}^{(ikN_0)}$ – $M_0 \cdot (N_0 + 1) + 1$ постоянных, подлежащих определению. Для их нахождения следует, как и в случае формулы (11), для каждого элемента методом МНК минимизировать сумму квадратов отклонений паспортных и измеряемых концентраций по всем ГСО методики.

На рисунке 8а, б сравниваются результаты, полученные при определении Cu и Al в сплавах на основе Fe. При изменении концентрации Cu в сталях более, чем на три порядка (0,007 %-8 %, см. рисунок 8а), СКО при использовании разработанной теории имеет значение, равное этой величине для градуировки по комплекту эталонов УГ0-УГ9, в котором влияния третьих элементов отсутствуют. При использовании традиционной методики СКО превышает эту величину в 2,5 раза. Аналогичные результаты получены в случае определения Al в сталях.

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 ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. 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.

2. 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. 1384. – I. 1. – № 012054. DOI: 10.1088/1742-6596/1384/1/012054

3. **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. – Vol. 1040. – PP. 87–93. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1040.87

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:

4. 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

5. **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

6. Popova, A.N. Accounting for interelement interferences in atomic emission spectroscopy: A nonlinear theory / **A.N. Popova**, V.S. Sukhomlinov, A.S. Mustafaev // Applied Sciences (Switzerland). – 2022. – Vol. 11. – I. 23. № 11237. DOI: 10.3390/app112311237

7. 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 (Switzerland). – 2022. – Vol. 12. – I. 6. № 2896. Doi: 10.3390/app12062896

8. **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 (Switzerland). – 2022. – Vol. 12. – I. 13. № 6575. Doi: 10.3390/app12136575

Патент:

9. 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.

$$\Delta C_i = C_i - C_1; \quad i = 1, \dots, N; \quad \Delta I_i = I_i - I_1 \quad (1)$$

$$\Delta C = F_a(\Delta I) \quad (2)$$

$$I_F = \Delta I_0 + I_1 \quad (3)$$

$$F_a(\Delta I_0) = -C_1 \quad (4)$$

$$C = F_A(I - I_F) = F_a(I - I_1) + C_1 \quad (5)$$

$$C = F_A[b(I' - I'_F)]; \quad I'_F = \frac{(I_F - a)}{b}; \quad (6)$$

$$b = \frac{I'_N - I'_1}{I_N - I_1}; \quad a = I_N - b I'_N$$

$$D_0(I) = \frac{I}{F(I)} \frac{dF(I)}{dI}; \quad D_F(I) = \frac{I - I_F}{F_A(I - I_F)} \frac{dF_A(I - I_F)}{dI} \quad (7)$$

$$\bar{I}_n = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M I_{nk} \quad (8)$$

$$I_{nmk} = I_{max} < I_{nk} \quad (9)$$

$$I_{nmk} = I_{nk} \leq I_{max}, \quad I_{nmk} = I_{max} \quad (10)$$

$$\phi_i^k(I_k, I_i) = b_k I_j + d_k I_i I_k \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \phi_i^s(I_i, I_k) &= \Phi_i(Y_{ik}, I_k) - F_i(I_i) = \\ &= \sum_{n=1}^{N_0} d_{ik}^n \left\{ \frac{I_k^n}{n!} \frac{\partial^n F_i(I_i)}{\partial I_i^n} \right. \\ &+ \left. \sum_{r=n}^{N_0} \sum_{l=1}^{M_0} \frac{A_l^{(ikr)} I_k^{l+n}}{l!} \frac{I_i^{r-n}}{(r-n)!} \right\} \\ &+ \sum_{l=1}^{M_0} \frac{A_l^{(ik0)} I_k^l}{l!} \end{aligned} \quad (12)$$

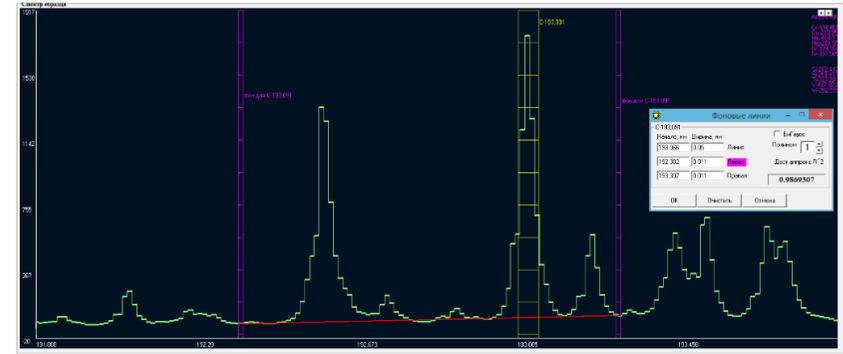


Рисунок 1 - Окно программного обеспечения эмиссионного спектрометра «СПАС-05» (производитель ООО «Актив», Санкт-Петербург); желтым выделена часть пикселей, сигнал в которых суммируется при расчете интенсивности аналитической линии с 193 нм; фиолетовым обозначены реперы для расчета фона; форма кривой фона в данном случае выбрана линейной (красная линия)

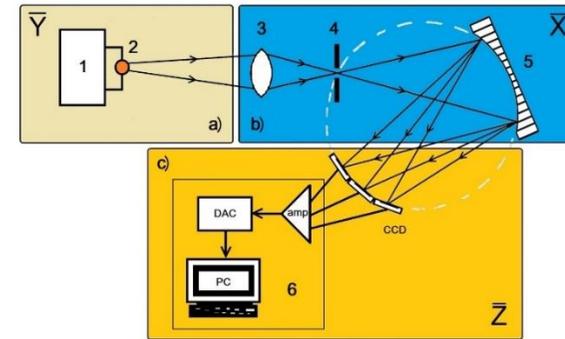
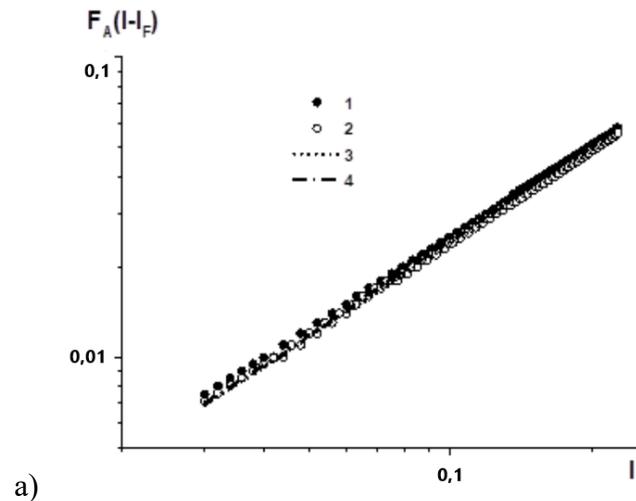
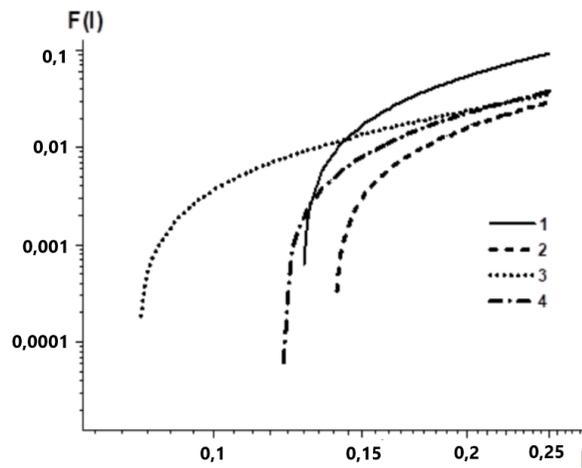


Рисунок 2 - Блоки спектрометра, характеристики которых определяются параметрами $\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}$; а) – источник возбуждения спектров и система атомизации пробы 1, источник излучения 2; б) – система получения спектра излучения атомов вещества пробы, включая систему освещения входной щели спектрометра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



а)



б)

Рисунок 3 - Градуировочные кривые: а) 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. № 18; 2 – «СПАС-02» зав. № 22; 3 – «СПАС-02» зав. № 25; 4 – «СПАС-02» зав. № 26. б) кривые построены по обычному алгоритму без точного учета фона плазмы

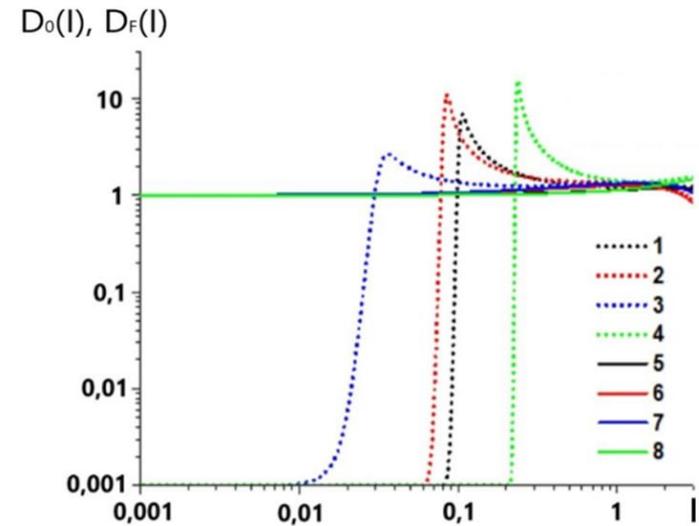


Рисунок 4 - Зависимость наклонов $D_0(I)$, $D_F(I)$ градуировочных кривых от относительной интенсивности спектральной линии, представленных на рисунке 2.3, для эмиссионных спектрометров «СПАС-02» зав. № 22 (1 – $D_0(I)$, 5 – $D_F(I)$), № 25 (3 – $D_0(I)$, 7 – $D_F(I)$), № 26 (2 – $D_0(I)$, 6 – $D_F(I)$),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

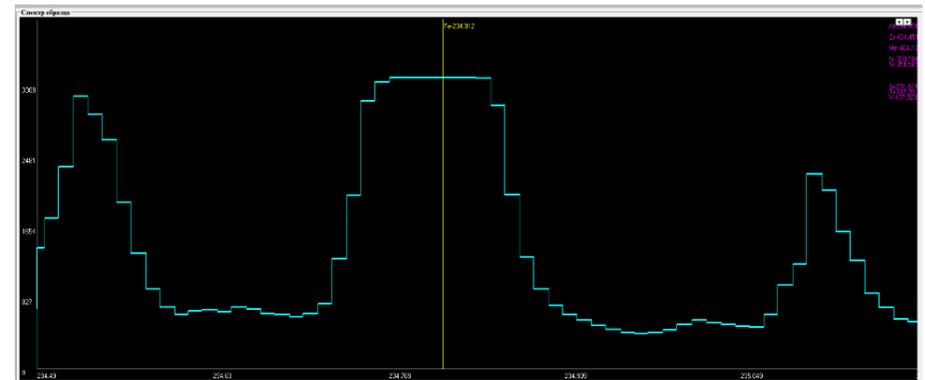


Рисунок 5 - Пример регистрации спектральной линии Fe 234,812 при условиях, когда ее зарегистрированная интенсивность превышает верхний предел ПЗС. Окно программного обеспечения эмиссионного спектрометра «СПАС-02»

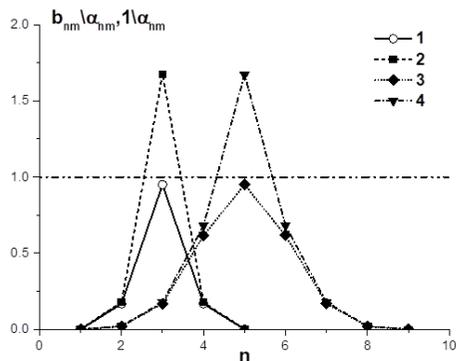


Рисунок 6 - Восстановление реального контура спектральной линии $\frac{\bar{I}_n}{I_{max}}$ с помощью разработанного алгоритма по измеренному контуру $\frac{\bar{I}_{nm}}{I_{max}}$; $1 - \frac{1}{\alpha_{nm}} = \frac{\bar{I}_{nm}}{I_{max}}, L = 5$; $2 - \frac{b_{nm}}{\alpha_{nm}} = \frac{\bar{I}_n}{I_{max}}, L = 5$; $3 - \frac{1}{\alpha_{nm}} = \frac{\bar{I}_{nm}}{I_{max}}, L = 9$; $4 - \frac{b_{nm}}{\alpha_{nm}} = \frac{\bar{I}_n}{I_{max}}, L = 9$

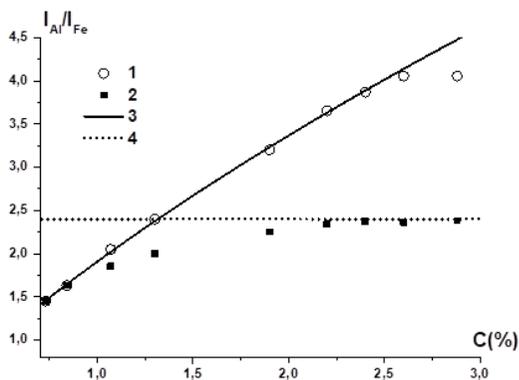
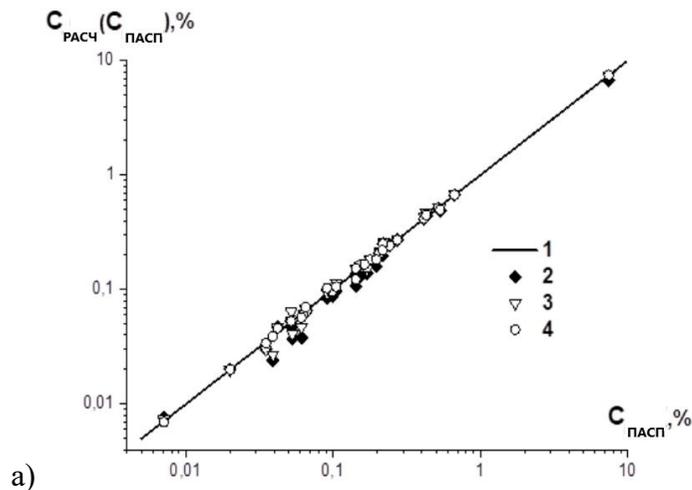
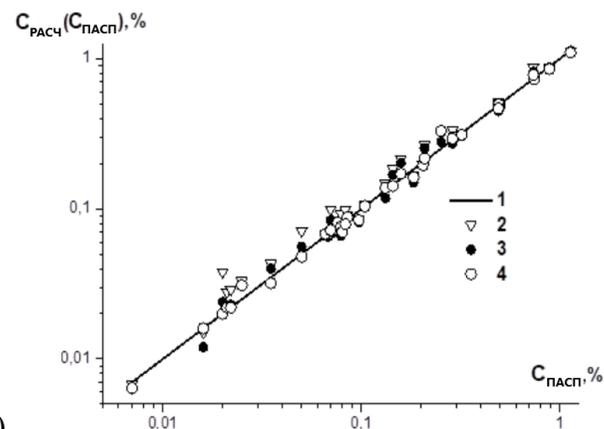


Рисунок 7 - Применение разработанной методики на примере определения концентрации Al в сталях в области больших концентраций; 1 – обработка данных по предложенному алгоритму; 2 – обработка данных по обычному алгоритму без коррекции blooming-эффекта; 3 – градуировочная кривая с применением разработанной методики коррекции интенсивности; 4 – предельная относительная интенсивность аналитической линии Al I 394,4 нм (линия сравнения – Fe I 389,57 нм) для используемого ПЗС-сенсора модели TCD1304DG



а)



б)

Рисунок 8 - Результаты применения разработанной теории для учета влияний «третьих» элементов (Ni, W, Cr, V) а) при определении Si в сталях; 1 – $C_{пасп}$ паспортные значения концентрации Si в образце; 2 – $C_{расч}$ расчет концентрации Si без учета влияний; 3 – $C_{расч}^1$ – расчет концентрации с учетом влияний по линейной теории; 4 – $C_{расч}^2$ – расчет по разработанной общей теории; б) при определении Al в сталях (1-4 соответственно)