

ОБ ОПЫТЕ МОДЕРНИЗАЦИИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО И ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ПРИБОРОВ СРМ-18 И СРМ-25

С.Г. Леухин, И.Ф. Мартынов
ОАО "Златоустовский металлургический завод"

Леухин Сергей Геннадьевич – инженер-технолог рентгеновской группы химической лаборатории ОАО "Златоустовский металлургический завод".

Мартынов Иван Федотович – начальник СА и ПТО химической лаборатории ОАО "Златоустовский металлургический завод".

Описано разработанное в лаборатории завода новое математическое и программное обеспечение рентгеновских спектрометров СРМ-18 и СРМ-25, ориентированное на компьютеры типа IBM PC в программных модулях EXE. Приведены результаты эксплуатации рентгеновских приборов с новыми программами, и показано существенное улучшение аналитических характеристик методов анализа металлов.

В химической лаборатории ОАО "Златоустовский металлургический завод" (ЗМЗ) много лет эксплуатируются рентгеновские спектрометры СРМ-18 и СРМ-25. За последние 5-7 лет произошедшая компьютерная революция, а также моральный и физический износ используемых ПЭВМ поставили задачу их замены новыми компьютерами и новым программным обеспечением (ПО). В химической лаборатории ЗМЗ разработано новое математическое и программное обеспечение для этих приборов.

В математическом обеспечении (МО) изменили метод расчета коэффициентов стандартизации введением многоточечной калибровки временных изменений измеряемых интенсивностей. Для пояснения многоточечного метода расчета коэффициентов стандартизации введем следующие понятия:

- измеренной интенсивности аналитической линии образца $I_{изм}$;
- номинальной интенсивности $I_{ном}$ стандартного образца - значение первоначально измеренной интенсивности $I_{изм}$ стандартного образца (СО), участвующего в стандартизации прибора;
- стандартизованной интенсивности $I_{см}$ - расчетное значение, полученное математичес-

ким путем по формуле

$$I_{см} = \alpha \cdot I_{изм} + \beta, \quad (1)$$

где α - коэффициент вращения,
 β - коэффициент смещения.

Целью стандартизации приборов является как можно ближе привести значение $I_{см}$ к значению $I_{ном}$ для образцов, по которым проводят стандартизацию прибора и тем самым "вернуть" прибор в изначальное состояние. Значения коэффициентов α и β вычисляют по результатам измерения одного или двух СО анализируемого материала. При одноточечной стандартизации (по результатам измерения одного СО) коэффициенты рассчитываются по формулам:

$$\alpha = \frac{I_{ном}}{I_{изм}}, \quad (2)$$

$$\beta = 0. \quad (3)$$

При двухточечной стандартизации прибора выбирается на определяемый элемент два СО с содержанием концентрации на нижней и верхней границах определяемого элемента: мы обозначим их как 1 образец на верхней границе диапазона и 2 - на нижней границе. При этом ко-

эффиценты определяются по формулам:

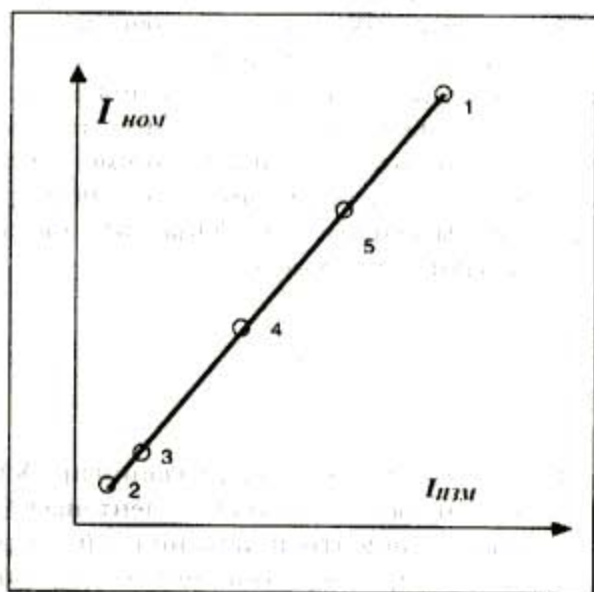
$$\alpha = \frac{(I_{ном,1} \cdot I_{изм,2}) - (I_{ном,2} \cdot I_{изм,1})}{(I_{изм,1} \cdot I_{изм,2}) - (I_{изм,1} \cdot I_{изм,2})}, \quad (4)$$

$$\beta = \frac{(I_{ном,2} \cdot I_{изм,1}) - (I_{ном,1} \cdot I_{изм,2})}{(I_{изм,1} \cdot I_{изм,2}) - (I_{изм,1} \cdot I_{изм,2})}. \quad (5)$$

Для стандартизации многоканального прибора обычно подбирают 5-8 стандартных образцов с целью охвата широкого диапазона концентраций анализируемых элементов. В электро- и мартеновских печах завода выплавляется широкий ассортимент марок стали: низко-, средне- и высоколегированные марки стали. Весь ассортимент марок сталей приходилось разбивать на несколько групп марок и для каждой проводить индивидуальную стандартизацию. Для того чтобы проводить единую стандартизацию для всех групп опробовали многоточечные методы расчета коэффициентов стандартизации в широком диапазоне концентраций. После выбора СО для верхней и нижней границ диапазона концентраций определяемого элемента в материале (образцы 1 и 2) подбирали СО для других определяемых элементов. Значение интенсивности определяемого элемента в них попадает в середину диапазона определения элемента подвергаемого стандартизации (образцы 3, 4, 5 - см. рисунок). При проведении номинальной стандартизации все образцы укладываются на график функции:

$$I_{оп} = I_{ном} = I_{изм}, \quad (6)$$

проходящий через начало координат (0,0).



Распределение СО при стандартизации определяемого элемента

При проведении стандартизации начало координат можно считать "дополнительным" образцом (назовем его 0-образцом). Расчет коэффициентов стандартизации методом МНК с учетом всех измеряемых образцов не дал положительных результатов. Ошибка определения \$I_{оп}\$ образцов с малым содержанием сравнима с ошибкой определения \$I_{оп}\$ образцов с высоким содержанием. Рассмотрим стандартизацию на примере молибдена в табл. 1. Интенсивность \$I_{изм}\$ образца СОП 868 равна 209, интенсивность ГСО 124-4 - 35413. Расчет стандартного отклонения МНК дает результат \$\Delta I_{оп} = 56\$. При этом относительная ошибка вычисления \$I_{оп}\$ составляет для СОП 868 ~30% и ГСО 124-4 - 0,16%. Результат такого расчета коэффициентов стандартизации приводит к увеличению ошибки воспроизведения результатов массовой доли для малых концентраций элемента. Эта и является основной причиной отказа расчета коэффициентов методом МНК. Для уменьшения ошибки воспроизведения в области низких концентраций, решим уравнение минимизации функции \$\psi\$:

$$\psi' = \sum_{i=1}^N (Y_i \cdot (Y_i - Y_i))^2, \quad (7)$$

где произвели подстановку:

\$Y = I_{оп}\$ - искомое значение стандартизованной интенсивности;

\$Y_i = I_{ном,i}\$ - номинальное значение интенсивности \$i\$-го образца;

\$X_i = I_{изм,i}\$ - измеренное значение интенсивности \$i\$-го образца;

\$N\$ - число образцов, участвующих в стандартизации при расчете, не включая 0-образец, и число образцов +1, участвующих в стандартизации при расчете, включая 0-образец.

В результате решения минимизации уравнения (7) формулы (4) и (5) принимают вид:

$$\alpha = \frac{N \sum_{i=1}^N X_i \sum_{i=1}^N (Y_i X_i^2) - \sum_{i=1}^N (Y_i X_i) \sum_{i=1}^N X_i^2}{N \sum_{i=1}^N Y_i \sum_{i=1}^N (Y_i X_i^3) - \sum_{i=1}^N Y_i^2 \sum_{i=1}^N Y_i^2}, \quad (8)$$

$$\beta = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i X_i) \sum_{i=1}^N X_i^3 - \sum_{i=1}^N X_i^2 \sum_{i=1}^N (Y_i X_i^2)}{N \sum_{i=1}^N Y_i \sum_{i=1}^N (Y_i X_i^3) - \sum_{i=1}^N Y_i^2 \sum_{i=1}^N Y_i^2}, \quad (9)$$

Суммирование проводится по всем стандартным образцам, участвующим в стандартизации прибора для всех измеряемых элементов. Коэффициент корреляции зависимости \$I_{ном}\$ от \$I_{изм}\$ и рас-

считывается по стандартной формуле

$$R = \frac{N \sum_{i=1}^N (Y_i X_i) - \sum_{i=1}^N X_i \sum_{i=1}^N Y_i}{\sqrt{(N \sum_{i=1}^N X_i^2 - \sum_{i=1}^N X_i \sum_{i=1}^N X_i)(N \sum_{i=1}^N Y_i^2 - \sum_{i=1}^N Y_i \sum_{i=1}^N Y_i)}} \quad (10)$$

Минимальное значение коэффициента корреляции мы ограничили значением 0.98. Меньшие значения R наблюдались при смене рентгеновской трубки в случае высокого фона излучения K_{α} меди и для образцов с высоким содержанием никеля. Это устраняется подбором рентгеновской трубки с малым фоном меди в спектре. В большинстве случаев замена рентгеновских трубок не требует проведения повторных градуировок прибора и предложенные методы стандартизации приборов позволяют работать на ранее установленных градуировках. Неадекватная корреляция стандартных образцов возможна также при неправильной регулировке дискриминаторов каналов и других аппаратных неисправностях, включая путаницу образцов при измерении.

Предложенные методы расчета коэффициентов стандартизации рентгеновских квантометров СРМ-18 и СРМ-25 реализованы в модифици-

рованном ПО. Метод с 0-образцом дает лучшие результаты стандартизации прибора практически для всех элементов. Теперь, когда для проведения стандартизации прибора уже необходимо измерение всех стандартных образцов (в прошлом, если не было необходимости выдачи какого-либо элемента, то и измерения стандартных образцов по ним не проводили), вводится понятие продукта анализа. Продукт анализа - объединение материалов, для которых комплект образцов для стандартизации прибора един. В разработанном ПО продуктами являлись сталь, шлак, ферросплавы. В табл. без номера показан диапазон массовых долей продукта (сталь) и результаты расчета коэффициентов стандартизации, рассчитанных методом МНК и новым методом, назовем его нелинейным МНК (НМНК), с учетом 0-образца. Участие 0-образца уменьшает численное значение β , а значение α практически не меняется. Использование большего числа образцов для расчета коэффициентов стандартизации улучшает воспроизводимость анализа в широких пределах концентрации определяемых элементов.

Результаты расчета коэффициентов стандартизации методом МНК и новым методом с учетом 0-образца для спектрометра СРМ-18 при анализе стали

Образцы	Данные	Mn	Si	Ni	Cr	Cu	Mo	W
ГСО 124-4	$I_{ном}$	1208	2471	226216	32631	2014	35413	5737
	$I_{изм}$	997	2278	200758	27127	1654	21676	4540
	C, %	0,3	1,3	57,7	18,3	0,1	11,1	5,3
СОП 868	$I_{ном}$	1578	2180	32333	60998	882	209	87
	$I_{изм}$	1282	1795	28129	51431	737	147	110
	C, %	0,3	1,3	13,2	24,6			
ГСО ЛРГ7	$I_{ном}$	48412	1513	6820	39876	1156	998	276
	$I_{изм}$	41168	1399	5973	33182	959	597	251
	C, %	15,8	0,7	3	14,5	0,4	0,2	0,2
ГСО ЛРГ10	$I_{ном}$	1887	1308	1070	10332	1140	19124	8161
	$I_{изм}$	1614	1231	957	8112	939	11627	6377
	C, %	0,5	0,5	0,4	4	0,2	5,4	6,4
ГСО 1ФМ31	$I_{ном}$	1089	602	11357	3014	4498	4175	80
	$I_{изм}$	997	567	9912	2145	3660	2498	99
	C, %	0,3	0,2	4,9	0,9	1,4	1,1	
Рассчитанные коэффициенты МНК	α	1,176	1,127	1,126	1,182	1,232	1,635	1,281
	β	2,28	-19,6	173	433	-16,7	28,8	-39,4
	$\Delta_{I_{изм}}$	47,0	84,9	238	259	9,3	56,0	27,0
Рассчитанные коэффициенты НМНК с 0-обр-м	α	1,176	1,116	1,127	1,19	1,227	1,635	1,276
	β	0,4	-0,2	14	22,2	-1,2	4,3	-1,6
	R	1	0,995	1	0,999	1	1	1

Однако для более точного определения концентрации элементов значительного числа марок анализ в продукте проводится по нескольким аналитическим программам, представляю-

щим собой набор градуировочных коэффициентов регрессии для каждого определяемого элемента с учетом состояния фильтров на определяемых каналах.

В результате расширения диапазона определяемых концентраций для продукта претерпело изменение и уравнение градуировки, в составе которого появился нелинейный член эффекта вращения влияющего элемента:

$$C_k = A_{ок} + \sum_{i=1}^N (X_{i1} I_i) + I_k \sum_{i=1}^N (A_{2i} I_i) + \sum_{i=1}^N (X_{3i} I_i^2) + I_k \sum_{i=1}^N (A_{4i} I_i^2) + \Delta_{нвизм.эл.} \quad (11)$$

где A - калибровочные коэффициенты регрессии;
 I_i - интенсивности влияющих элементов с учетом стандартизации;

I_k - интенсивности определяемого элемента с учетом стандартизации;

$\Delta_{нвизм.эл.}$ - поправка на неизмеряемый элемент;

N - число измеряемых элементов.

Уравнение вычисления поправки на неизмеряемый элемент было взято на подобие уравнения (11):

$$\Delta_{нвизм.эл.} = B_1 C_{нвизм.эл.} + I_k B_4 C_{нвизм.эл.} + B_2 C_{нвизм.эл.}^2 + I_k B_4 C_{нвизм.эл.}^2 \quad (12)$$

где B - калибровочные коэффициенты регрессии;

$C_{нвизм.эл.}$ - концентрация неизмеряемого элемента.

В новом МО приборов СРМ-18 и СРМ-25 ввели возможность учета эффекта разбавления основы, применяя пересчет интенсивности определяемого элемента в относительную путем отношения ее к интенсивности элемента основы анализируемого материала (12).

$$I_{отн} = \frac{I_{опр.эл.}}{I_{эл.основы}} \quad (13)$$

где $I_{отн}$ - относительная интенсивность определяемого элемента;

$I_{опр.эл.}$ - интенсивность определяемого элемента с учетом стандартизации;

$I_{эл.основы}$ - интенсивность элемента основы с учетом стандартизации.

Замечено улучшение градуировочных характеристик для некоторых определяемых элементов.

Большинство исследованных ПО рентгеновских приборов используют регрессионный метод обработки данных. Однако применение регрессионного анализа накладывает свои статистические методы ограничений. Во-первых,

регрессионный анализ данных проводится различными предложенными моделями, с обязательной проверкой на адекватность модели сравнением коэффициентов Фишера. Во-вторых, вычисленные коэффициенты регрессии обязательно проверяются на их значимость по K - критерию. Ни того, ни другого в старом ПО не было, кроме того, регрессия проводилась по данным не более 50 образцов и не было возможности выбора математической модели по статистическим критериям. Увеличение количества искомым коэффициентов требует увеличения числа образцов для проведения регрессии (стало 250 с общим объемом памяти компьютера 1МВ). Рассмотрим проведение регрессии с помощью разработанного ПО. Для определения концентрации хрома в сталях марок типа X13, X17, X17H2, Эп 474, Эп 811, X25T, X23Ю5T, X15Ю5T, X28 было измерено 75 ГСО, СОП и производственных образцов. Диапазон концентрации текущего технологического контроля в металле находился в пределах от 0,20 до 33,0% с учетом метода выплавки стали. Диапазон определения массовой доли хрома полностью представлен измеренными образцами. Рассмотрим четыре регрессионных модели определения массовой доли хрома, используя квадратичную зависимость абсолютной и относительной интенсивностей хрома, с учетом влияния основы (Fe) и без учета. Искомые коэффициенты регрессии удаляем из модели при K -критерии менее 2/3 коэффициента Стьюдента и до максимального значения коэффициента Фишера (адекватности модели).

1-я модель: Значения коэффициентов регрессии для хрома с относительной интенсивностью без учета влияния основы (Fe)

Коэффициент	Значение	K-критерий
A_{Al}^1	-7,00E-05	9,608
A_{S}^1	-1,31E-04	3,107
A_{Ti}^1	-2,47E-05	1,829
A_{Cr}^0	2,03E-01	2,825
A_{Mn}^1	-6,22E-05	3,103
A_{Ni}^1	-1,69E-05	1,744
A_{Cu}^1	5,04E-05	2,178
A_{W}^1	3,45E-04	5,543
A_C^1	5,70E+01	134,845
A_{Cr}^2	-2,19E+01	45,184
Коэффициент Фишера (74,54)	20530	
Коэффициент Стьюдента	2,007	
СКО	0,13	

2-я модель: Значения коэффициентов регрессии для хрома с относительной интенсивностью с учетом влияния основы (Fe)

Коэффициент	Значение	K-критерий
A_{Ni}^1	-7,41E-05	9,853
A_{Si}^1	-8,90E-05	2,024
A_{Ti}^1	-3,14E-05	2,359
A_{Cr}^0	5,04E-00	2,590
A_{Mn}^1	-5,03E-05	2,605
A_{Ni}^1	-4,08E-05	2,495
A_{Fe}^1	-2,16E-05	2,489
A_{W}^1	1,99E-04	2,050
A_{Cr}^1	5,07E+01	19,700
A_{Cr}^2	-1,81E+01	11,208
Коэффициент Фишера (74,54)	21233	
Коэффициент Стьюдента	2,007	
СКО	0,13	

3-я модель: Значения коэффициентов регрессии для хрома с абсолютной интенсивностью с учетом влияния (Fe)

Коэффициент	Значение	K-критерий
A_{Ni}^1	-2,75E-05	4,270
A_{Fe}^1	-8,05E-05	13,691
A_{Ti}^1	2,18E-05	2,100
A_{Cr}^0	1,81E+01	13,531
A_{Ni}^1	-3,93E-05	4,526
A_{Cu}^1	7,89E-05	3,405
A_{Cr}^1	1,09E-04	9,612
A_{Cr}^2	2,09E-09	52,179
Коэффициент Фишера (74,54)	30948	
Коэффициент Стьюдента	2,005	
СКО	0,11	

4-я модель: Значения коэффициентов регрессии для хрома с абсолютной интенсивностью без учета влияния основы (Fe)

Коэффициент	Значение	K-критерий
A_{Ni}^1	2,51E-05	3,973
A_{Ni}^1	8,08E-04	6,963
A_{Ti}^1	7,55E-05	7,091
A_{Cr}^0	-3,13E-01	4,481
A_{Cu}^1	1,68E-04	7,829
A_{Ni}^1	-2,95E-05	2,526
A_{W}^1	4,46E-04	8,892
A_{Cr}^1	2,53E-04	73,509
A_{Cr}^2	1,90E-09	48,052
Коэффициент Фишера (74,54)	25646	
Коэффициент Стьюдента	2,006	
СКО	0,12	

Как видно из вышеприведенных данных, в зависимости от модели, изменяются коэффициент Фишера, показывающий адекватность модели, среднеквадратичное отклонение (СКО) и распределение K-критериев коэффициентов регрессии. Учитывая все эти статистические параметры моделей, можно остановиться на 1-й или 4-й модели в качестве искомой, из-за высоких значений K-критерия у A_{Cr}^1 и A_{Cr}^2 , хотя коэффициент Фишера и значение СКО имеет худшие показатели. При 1-й модели значения K-критерия у A_{Cr}^1 и A_{Cr}^2 выше, чем для 4-й модели благодаря учету эффекта разбавления основы. Т.о., технолог-аналитик может грамотно выбрать различные математические модели регрессии для повышения точности анализа.

В итоге новое математическое и программное обеспечение на рентгеновских спектрометрах СРМ-18 и СРМ-25 позволило:

1) использовать старые градуировочные характеристики при смене рентгеновских трубок;
2) увеличивать диапазон определяемых концентраций путем использования единой стандартизации при нескольких аналитических программах;

3) учитывать нелинейное влияние мешающих элементов и эффект разбавления основы материала;

4) увеличить число образцов, участвующих при проведении множественной нелинейной регрессии до 250;

5) грамотно выбрать математическую модель регрессии по статистическим параметрам.

Все программное обеспечение выполнено на компьютерах типа IBM PC в программных модулях EXE в отдельном каталоге под управлением MSDOS. Имена подкаталогов являются именами анализируемых продуктов. ПО работает с последовательными портами COM1 или COM2 и через интерфейс управляет всей процедурой анализа продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рентгенофлуоресцентный анализ (к применению в заводских лабораториях). Под ред. Х. Эрхардта. М.: Металлургия, 1985.
2. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия 1982.