

ПРОГРАММНАЯ ОБОЛОЧКА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА (РФА) НА АНАЛИТИЧЕСКОМ КОМПЛЕКСЕ СРМ25/IBM

*Е.И.Молчанова, *А.Н.Смагунова, **И.М.Прекина
*664082, Иркутск

Иркутский государственный университет
**454047, Челябинск, 2-я Павелецкая, 14
АО "МЕЧЕЛ" Челябинский металлургический комбинат

Создана программная оболочка (ПО) для проведения рентгенофлуоресцентного анализа на аналитическом комплексе- многоканальном рентгеновском спектрометре СРМ25/IBM. Находясь в среде ПО, оператор может выполнять все процедуры подготовки данных, сбора и накопления интенсивностей аналитических линий от образцов сравнения и контрольных проб, построения градуировочных характеристик методик, получения их метрологических характеристик, включая разложение суммарных оценок погрешностей по схеме дисперсионного анализа, учета аппаратного дрейфа и выполнения анализа неизвестных проб с занесением результатов анализа в файл. Благодаря оверлейной структуре, ПО может быть установлена на любой из ПЭВМ IBM серии AT. Полученные с помощью ПО коэффициенты градуировочных функций могут быть легко перенесены в структуру программного обеспечения SAS11 для спектрометра ARL7200S.

Молчанова Елена Ивановна - кандидат технических наук, старший научный сотрудник Иркутского госуниверситета.

Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ, контроль технологических процессов в черной и цветной металлургии, программирование.

Автор 48 печатных работ.

Смагунова Антонина Николаевна - доктор технических наук, профессор Иркутского госуниверситета, членкор. РМА, заслуженный деятель науки и техники,

Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ, контроль технологических процессов в черной и цветной металлургии, метрология в аналитической химии, экология.

Автор более 200 печатных работ и 3 монографий.

Прекина Ирина Михайловна - заместитель начальника центральной аналитической лаборатории АО "МЕЧЕЛ" ЧМК по физико-химическим методам анализа.

Область научных интересов: контроль технологических процессов в черной металлургии.

Автор 9 печатных работ.

В лаборатории РФА института нефте- и угле-химического синтеза при Иркутском госуниверситете создана программная оболочка (ПО) для проведения рентгенофлуоресцентного анализа материалов широкопеременного состава на аналитическом комплексе - многоканальном рентгеновском спектрометре СРМ25/IBM. В основу положен опыт сотрудников лаборатории (руководитель проф. Смагунова А.Н.) по разработке индивидуальных и объединенных методик РФА на предприятиях цветной и черной металлургии, таких как **АГК** г.Ачинск, **КРАСЦВЕТМЕТ** г.Красноярск, **ДСС** г.Запорожье, **ИЖСТАЛЬ** г.Ижевск, **ЧМК** г.Челябинск и др. [1-6,9]. Находясь в среде ПО, аналитик может выполнять все, поддающиеся автоматизации, операции по разработке методик РФА, проведению анализа проб и контролю его метрологических характеристик. Благодаря оверлейной структуре, ПО устанавливается на любой из ПЭВМ IBM серии AT. Полученные с помощью ПО коэффициенты градуировочных функций могут быть легко перенесены в структуру программного обеспечения SAS11 для спектрометра ARL7200S.

ПРОГРАММНЫЙ ИНТЕРФЕЙС

Связь компьютера со спектрометром реализуется через один из последовательных портов COM1 или COM2 с помощью стандартного интерфейсного шнура, выпускаемого НПО НАУЧПРИБОР или аналогичного, изготовляемого авторами.

Интерфейс пользователя выполнен в виде серии открывающихся меню до четырех уровней вложения, что позволяет средствами ПО выполнять все, поддающиеся автоматизации, этапы анализа. О назначении используемых клавиш напоминает динамически меняющаяся строка помощи.

СТРУКТУРА ПРОГРАММНОЙ ОБОЛОЧКИ

Главное меню программы, выполненное в виде горизонтальной строки, включает 6 основных пунктов:

- дрейф (учет аппаратурного дрейфа);
- анализ (анализ неизвестных проб);
- съемка образцов сравнения (сбор и накопление интенсивностей от ОС или контрольных проб);
- таблицы (подготовка исходных данных для выполнения измерений и расчетов, просмотр полученных значений коэффициентов градуировочных функций);

- выбор уравнения (построение градуировочной функции методики, включая коррекцию измеренной интенсивности не только на матричные эффекты, но и на фон и наложение линий);

-EXIT (оценка правильности методик анализа, разложение погрешностей эксперимента по схеме дисперсионного анализа).

Подменю Таблицы предоставляет возможность формировать и корректировать в режиме ввода с клавиатуры 6 таблиц данных различного назначения: PR, LC, MC, CO, IN, DP. Чтобы предусмотреть возможность переноса данных, названия таблиц и включаемая информация подобны таковым для программного обеспечения SAS 11 спектрометра ARL7200S. Программные модули, обеспечивающие работу с таблицами, выполнены в виде табличных редакторов и позволяют с помощью клавиш управления курсором вводить и корректировать информацию в любой позиции. Таблица PR содержит информацию о типе анализируемого продукта, определяемых элементах, номерах каналов, необходимости установки фильтров и учета постоянной составляющей фона для каждого измерительного канала, а также коррекции измеренных интенсивностей на наложение линий. На рис. 1 приведена таблица PR, сформированная для РФА сплавов на основе Ni. Таблица LC представляет информацию о коэффициентах учитывающих наложение линий и другие факторы, вызывающие вариации интен-

Дрейф Анализ СъемкаОбразцовСравнения Таблицы ВыборУравнения Exit

PR				
Программа 60	Тип	ni	Наложения	Перекалибровка 15
Н.п/п	Символ	Канал	Фон	Фильтр
1	Fe	11	-	-
2	Si	3	-	-
3	S	5	-	-
4	P	4	-	-
5	Mn	10	-	-
6	Si	13	-	-
7	MO	15	-	-
8	Ti	7	-	-
9	V	8	-	-
10	Zn	14	-	-
11	Al	2	-	-
12	Cr	9	-	-
13	Ni	12	-	-

<Esc>-запись;<End>-конец ввода;<Be1>-удал.;<1пз>-вст.;<PgDn>,<PgUp>-листать

Рис. 1. Таблица PR при РФА сплавов на основе Ni.

сивности фона в измерительном канале с изменением химического состава проб. Таблица **МС** включает коэффициенты градуировочной функции. В Таблицу **СО** вносится информация о химических составах ОС или контрольных проб; их количество не должно превышать 100. В Таблицу **IN** вносятся значения измеренных интенсивностей для этих образцов. Таблица **DP** создается для контроля сходимости результатов анализа. Таблицы **LC** и **МС** формируются автоматически при построении градуировочной функции методик, таблица **IN** - в режиме сбора интенсивностей от ОС. Все таблицы, описывающие конкретную градуировочную функцию, объединяются общим номером программы и сохраняются в одном подкаталоге. Наибольшее число различных программ равно 100. Предусмотрены операции копирования и удаления таблиц данных. При полном заполнении всех номеров программ и максимальном размере таблиц размещение файлов данных потребует около 2 Мгб дискового пространства.

Подменю **Съемка образцов сравнения** позволяет выполнить в автоматическом режиме одну или две серии измерений интенсивностей от ОС. При этом программа производит контроль и отбраковку грубых выбросов в результатах параллельных измерений при одной установке образца. Измерения по желанию оператора можно прервать в любое время, а затем продолжить без потери накопленных данных. После окончания второй серии автоматически оценивается воспроизводимость измерения интенсивностей и наличие систематических расхождений между двумя сериями измерений. Средние значения интенсивностей для двух серий измерений заносятся в файл. Если наблюдаются систематические расхождения в данных 1 и 2 серии измерений в каком-либо канале, то можно отдать предпочтение одной из них.

Подменю **Выбор уравнения** предназначено для построения градуировочных функций методик и предоставляет обширные возможности для методических разработок, особенно применительно к РФА гомогенных материалов. Процедура построения градуировочных функций ориентирована на разработку объединенных методик анализа материалов широкопеременного химического состава. Максимальный размер матрицы градуировочных образцов равен 100, при наличии в них 18 элементов.

Для гетерогенных материалов градуировочная функция может быть задана уравнением множественной регрессии общего вида:

$$C_i = a_0 + \sum_j a_j I_j + \sum_j a_{ij} I_j \quad (1)$$

где C_i , I_j - соответственно содержание и интенсивность аналитической линии определяемого элемента i ; I_j - интенсивность аналитической линии влияющего элемента j ; a_0 , a_j , a_{ij} - эмпирические числовые параметры, найденные методом наименьших квадратов. Предусмотрена возможность использования для нахождения этих параметров взвешенного метода наименьших квадратов, что позволяет при широких вариациях C_i в несколько раз повысить точность определения нижнего диапазона содержаний элементов [6]. Вместо I_j в уравнении (1) может быть задано отношение этой величины к интенсивности, зарегистрированной в канале сравнения, что делает возможным реализацию способов стандарта-фона, внутреннего стандарта и комбинированного варианта способа внутреннего стандарта]. Применение последнего способа особенно перспективно в экологии [2]. Поиск оптимальной формы регрессионного уравнения выполняется автоматически и иллюстрируется построением графиков, причем, если данные о содержании элемента i в каком-либо образце недостаточно надежны, его можно исключить при расчете параметров только для этого элемента. При выполнении регрессионных вычислений диалог с аналитиком ориентирован на использование клавиш управления курсором и позволяет вернуться к любому вопросу на этапе выбора варианта расчета или просмотра результатов. На рис. 2 представлен вид экрана при определении Mn в никелевых сплавах по уравнению (1). Параметр "Аргумент" задает выбор уравнения связи: I_j - уравнение (1), "Стандарт" - канала сравнения, "Степень n" - степень градуировочной функции, "Элементы j" - перечень элементов, входящих в первую сумму уравнения (1), "Элементы ij" - перечень элементов, входящих во вторую сумму уравнения (1), "Вес" - статистический вес ОС, "Исключать N?" - номера исключаемых ОС. Символы элементов, выбранных в качестве влияющих, выделяются инверсным изображением в верхних строчках окна просмотра. В правой части этого окна последовательно выводятся коэффициенты парной корреляции между содержаниями элементов в анализируемых материалах, коэффициенты градуировочной функции, затем для каждого ОС истинное и рассчитанное содержание элемента i , а также относительная погрешность расчета (%).

Для гомогенных материалов, кроме уравнения (1), градуировочная функция может быть задана

Дрейф Анализ Съёмка Образцов Сравнения Таблицы Выбор Уравнения Exit

Аргумент=	lj	N	Y _{ист.}	Y _{рас.}	дельта/Y	Образец
Стандарт	<>	1	18.4300	18.1740	1.39	1rg-4
Степень n=	1	2	0.0520	0.0496	4.53	1fm-3
Сmax1=	100.000	3	0.0300	0.0316	-5.40	1fm-6
Элементы j		4	1.5900	1.4964	5.89	1fm-18
Элементы ij	Fe	5	0.2130	0.1976	7.23	1fm-25
Вес=	1/SQ(C)	6	0.0150	0.0157	-4.48	1fm-29
Исключать N?	0	7	0.8500	0.8127	4.39	1fm-31
		8	3.3600	3.2771	2.47	1fm-32
		9	13.9000	13.7377	1.17	lg-14
		10	13.6000	13.3003	2.20	lg-20
График ?	0	11	3.8600	3.7802	2.07	lg-22
		12	13.5900	13.5084	0.60	2fm-1
		13	18.2200	18.2418	-0.12	2fm-3
		14	14.7100	14.2793	2.93	2fm-12

< - - - >

Программа 30
 Учет фона
 Учет эффектов

теор. коэффициентов
 эмпирич. параметров

<Esc>-вых. ; <Enter>-утв. ; <Ctrl><PgDn>, <Ctrl><PgUp>-след. эл. i; <курсор>- диалог

Рис.2 Вид диалогового окна при выполнении регрессионных вычислений

уравнением с теоретическими α -коэффициентами [7]:

$$C_i = (a_0 + a_1 I_i + a_2 I_i^2) (1 + \sum_j \alpha_j C_j) \quad (2)$$

где C_j - содержание влияющего элемента j , a_0, a_1, a_2 - эмпирические числовые параметры, найденные также взвешенным методом наименьших квадратов. Эти параметры могут быть определены для трех участков зависимости $C_i = f(I_i)$ для каждого из элементов i . Оценка теоретических α -коэффициентов основана на использовании теоретических значений интенсивностей, рассчитанных по алгоритму, предложенному авторами работы [8]. В модуле оценки α -коэффициентов предусмотрено два варианта расчета, в первом оценивается один набор постоянных коэффициентов по схеме, описанной в работе [7], во втором - учитываются вариации их значений при изменении состава анализируемых материалов [4]. Использование последнего способа нахождения α -коэффициентов позволило авторам достичь требуемой точности определения Cr и Mn при разработке объединенной методики анализа сталей [4,9], в которой содержания элементов варьировали в следующих пределах: Ni от 0 до 0.34, Cr от 0 до 0.3, Mn от 0 до 0.17, Si от 0 до 0.06, Mo от 0 до 0.06, W от 0 до 0.24, V от 0 до 0.07, Co от 0 до 0.1, Fe от 0.5 до 0.99. Указанный диапазон охватывал состав

456 различных марок сталей и адекватно отражает наиболее распространенные на практике аналитические задачи. В настоящее время Институт стандартных образцов (ИСО) ЦНИИ Чермета заканчивает выпуск специального комплекта (РГ) ГСО химического состава сталей, состав которого разработан с участием авторов [9]. Комплект разбит на три подкомплекта представляющие низко-, среднелегированные, высоколегированные и быстрорежущие стали. Использование РГ - комплекта ГСО в сочетании со средствами, предоставляемыми описываемой ПО, обеспечивает возможность градуирования объединенных методик анализа сталей.

При определении малых содержаний элементов предусмотрено три способа исправления измеренной интенсивности на фон. Первый учитывает только постоянную составляющую фона, зарегистрированную от фонового образца, несодержащего определяемых элементов. Два других - учитывают зависимость интенсивности фона под аналитическими линиями элементов от химического состава образцов. Применение модулей учета фона и наложения линий позволяет, например, определять малые содержания P и Cu в пробах сталей с указанными выше вариациями содержаний Mo и Ni [9].

По желанию оператора в рамках анализа од-

ного продукта для одних элементов градуировочная функция может быть задана уравнением (1), других - (2). Коэффициенты градуировочных функций записываются в таблицы MC и LC автоматически.

Подменю Дрейф включает процедуры создания таблицы SS, содержащей номинальные (зарегистрированные при сборе интенсивностей от ОС) и измеренные перед выполнением анализа интенсивности аналитических линий элементов от образцов, предназначенных для учета аппаратного дрейфа. Их максимальное количество равно 10. Номинальные значения интенсивностей могут быть записаны в таблицу автоматически, значения интенсивностей, измеренные в день выполнения анализа, также вносятся в таблицу автоматически. Специальный программный модуль позволяет формировать и корректировать эту таблицу в режиме экранного редактора. При оценке коэффициентов, учитывающих аппаратный дрейф, взаимное расположение образцов также иллюстрируется графически. Если наблюдаемая картина не устраивает оператора, можно отказаться от использования каких-либо образцов для данного элемента и рассчитать корректирующие коэффициенты без их участия.

Подменю Анализ обеспечивает определение состава неизвестных проб. Выбор необходимой методики осуществляется по номеру программы. Возможны три режима выполнения анализа. Последовательный, когда программа ожидает ввода номера образца, автоматический, когда образцы непрерывно поступают с диска и им присваиваются последовательные порядковые номера, двупрограммный, когда на один диск ставятся пробы двух продуктов, анализируемые по программам с различными номерами. При выполнении измерений предусмотрен контроль грубых выбросов, а в случае приготовления двух излучателей и контроль сходимости результатов анализа. Если в таблице PR был описан символ элемента, для которого отсутствует измерительный канал, то программа будет запрашивать для каждой пробы ввод содержания этого элемента, неопределяемого рентгеновским методом. Это позволяет, например, вводить поправку на содержание С при РФА сплавов на основе Fe и Ni или потерь при прокаливании при РФА порошковых материалов, гомогенизированных сплавлением с флюсом. Результаты анализа могут быть записаны в текстовый файл или базу данных.

Подменю Exit применяется для оценки статистических характеристик методик анализа. Выполняется оценка правильности результатов анализа или разложение погрешностей эксперимента по схеме дисперсионного анализа с использованием встроенного в ПО модуля измерения интенсивностей от ОС. Данные для проведения расчетов могут быть также введены и в ручном режиме.

ОСНОВНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА ПО

Созданная ПО, по сравнению с серийным программным обеспечением, выпускаемым ПО Научприбор, имеет следующие преимущества:

- выполнение всех операций подготовки исходных данных, градуирования методик и анализа проб в среде ПО;

- наличие удобного интерфейса с пользователем, выполненного в виде вложенных меню, снабженных динамически меняющейся строкой помощи;

- разработка модулей-редакторов таблиц исходных данных, позволяющих легко корректировать, копировать и удалять хранимую информацию;

- прерывание и продолжение измерений без потерь информации в режиме сбора и накопления интенсивностей от ОС;

- задание градуировочной характеристики методики двумя различными типами уравнений (1) и (2);

- возможность разработки объединенных методик анализа за счет использования специальных приемов оценки градуировочных коэффициентов при широких вариациях состава образцов;

- возможность определения малых содержания элементов при больших вариациях интенсивностей фона в измерительных каналах, обусловленных прямым наложением линий и диффузно рассеянным кристаллом-анализатором флуоресцентным излучением элементов пробы.

ВЫВОДЫ

Создана программная оболочка для проведения рентгенофлуоресцентного анализа материалов широкопеременного состава на аналитическом комплексе - многоканальном рентгеновском спектрометре СРМ25/IBM. ПО внедрена в аналитическую практику лабораторий ЧМК АО МЕЧЕЛ (г. Челябинск) и АО ЛИТМАШ (г. Иркутск).

ЛИТЕРАТУРА

1. Смагунова А.Н. Рентгеноспектральный анализ продуктов производства глиноземной и медной промышленности // дис. ... докт.тех.наук. Иркутск, 1983. 400 с.
2. Карпукова О.М. Изучение источников систематических погрешностей и разработка приемов их учета способом внутреннего стандарта при рентгенофлуоресцентном анализе многокомпонентных материалов // Автореф. Дис. Канд. хим.наук. 1987. 23 с.
3. А.С. 1120925 G 01 №23/223. Способ рентгеноспектрального флуоресцентного анализа сплавов / Молчанова Е.И., Смагунова А.Н., Розова О.Ф. (СССР). № 3757796/24-25. Заявлено 11.05.84; Опубл. 15.03.86. Бюл. №30 // Открытия. Изобретения. 1986. №30. С.158.
4. Molchanova E., Smagunova A., Gunicheva T., Smagunov A. // X-Ray Spectrom. 1992. V.21, №3. P.149-155.
5. Smagunova A., Molchanova E., Pliner L., Finkelshtein A. // X-Ray Spectrom. 1988. V.17, №5. P.175-179.
6. Молчанова Е., Смагунова А., Розова О. // Журн. Аналит. Химии, 1986. Т.41, №7, С.1183.
7. Jongh W. // X-Ray Spectrom. 1973. V.12, №4. P.151.
8. Финкельштейн А., Афонин В. Методы рентгеновского анализа / Сб. статей, Новосибирск, 1986. С.5.
9. Молчанова Е., Смагунова А., Плинер Л., Устинова В., Смагунов А., Поспелов А. // Заводск. лаборатория. 1992. Т.58, №4. С.28.

* * * * *

РАЗРАБОТКА ПЕРЕНОСНЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ В ЗАО "СПЕКТРАЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ"

ЗАО "Спектральная лаборатория" производит разработку, изготовление и поставку переносных оптических эмиссионных спектрометров, с помощью которых можно анализировать химический состав черных и цветных металлов, сплавов, порошков и других материалов непосредственно в цехах, шихтовых дворах, складах, полевых условиях. Прибор сочетает в себе точность стационарных спектрометров типа МФС-8, ДФС-51 с удобством пользования переносными стилоскопами (малым весом, всепогодностью, неограниченным числом рабочих каналов).

Тип прибора:	переносной оптический эмиссионный спектрометр;
вес спектрометра:	15 кг, в составе- источник возбуждения, полихроматор, схема регистрации и компьютер;
количество одновременно определяемых элементов:	не ограничено;
время однократного анализа:	1-2 минуты;
диапазон определяемых концентраций:	от 0,01 % до 100 %.

**Просим присылать Ваши запросы на выполнение работ по адресу:
193131 г.Санкт-Петербург, пр.Обуховской обороны, д.163, к.122
ЗАО "Спектральная лаборатория". E-mail torgonov@demo.spb.ru
Телефон/факс (812) - 272-98-96. Факс (812) - 108-18-62**

Наш офис расположен по адресу : 191123г.Санкт-Петербург, ул.Чайковского, д.38.\ 9 кв.31 (м."Чернышевская", вход с пр.Чернышевского, 9, кв.31)