

УДК 54.062+004.932.2

**АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ОБРАБОТКА  
ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОГРАММ ОБРАЗЦОВ  
СЛОЖНОГО СОСТАВА СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫМ  
ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫМ КОМПЛЕКСОМ***Р.Х. Храмченкова, Э.М. Храмченков***Аннотация**

Описано применение специализированного программно-аппаратного комплекса для эмиссионного спектрального анализа. Разработан программный продукт, упрощающий интерпретацию аналитических данных. Программа протестирована на реальных образцах. Достигнуты удовлетворительные результаты по параметрам точности при автоматической обработке.

**Ключевые слова:** специализированный программно-аппаратный комплекс, аналитическое программное обеспечение, эмиссионный спектральный анализ, обработка и анализ изображений.

**Введение**

В настоящее время существует большое разнообразие методов и их аппаратного обеспечения для проведения химического анализа. Зарубежные фирмы, такие как Perken Elmer, Bruker и др., разработали высококласные аналитические приборы, которые широко используются отечественными исследователями и аналитиками. Однако настоящая работа посвящена одному из «старожил» аналитических исследований – эмиссионному спектральному анализу. На наш взгляд, этот метод, получивший широкое распространение в прошлом веке, в том числе и в нашей стране, незаслуженно потерял к себе внимание по причине конкуренции.

Рентгенофлуоресцентные методы определения элементного состава с несомненными плюсами имеют все же ряд существенных недостатков. К ним можно отнести низкую чувствительность анализа, так как по большинству определяемых элементов предел обнаружения равен 100 г/т. Другой отрицательный фактор обусловлен физикой получения РФ-спектров, что сводит к ограничению области исследования лишь поверхностью объекта. Если сравнить РФА по представительности исследуемого материала с эмиссионным спектральным анализом, то разница составит несколько порядков.

Как известно, несмотря на свою относительную простоту, эмиссионный спектральный анализ до сих пор является наиболее информативным и чувствительным методом анализа различных материалов. Согласно данным [1] средние содержания большей части элементов в геологических объектах имеют значения, меньшие 1 г/т. В случае использования спектрографа с хорошим разрешением фотографическая регистрация светового потока позволяет достигнуть

чувствительности по многим элементам в десятитысячные доли процента. Именно высокая чувствительность является определяющим фактором актуальности масштабного использования ЭСА при разведке и поиске полезных ископаемых, геохимическом и экологическом мониторинге и в настоящее время. В прошлом веке количество проанализированных этим методом образцов ежегодно достигало нескольких сотен тысяч [1]. Большинство анализов было произведено приближенно-количественным методом, когда оценка спектров производилась аналитиком визуально. Исходя из расчетов, приведенных в [1], число количественных элементо-определений также составляло внушительную цифру – около миллиона в год.

Современные способы фотоэлектрической регистрации спектрограмм, на первый взгляд, позволяют намного упростить обработку информации получаемых спектров. Однако при работе со сложными спектрами, каковыми являются спектры геологических и археологических объектов, возникает ряд проблем. Одной из основных является широкий спектр величин интенсивностей аналитических линий. В случае близкого соседства линий слабой и сильной интенсивностей происходит искажение величин за счет переноса части световой информации с фотоэлектрического приемника, фиксирующего сильную линию, на фотоприемник, принимающий эмиссионный поток слабой линии. Это касается принципиально всех близко расположенных линий высокой интенсивности. Получить классическое разрешение триплета 310.0 нм фотоэлектрический метод не позволяет, не говоря о дуплете 310.16 нм, который четко фиксируется на фотографических снимках ДФС-458.

Другая сложность – постепенный горизонтальный «дрейф» принимаемых на фиксирующую плоскость спектрограмм. Этот фактор приходится постоянно контролировать, что заметно усложняет и замедляет работу. Современные компьютерные методы обработки информации позволяют решить ряд проблем и работать с простыми спектрами при анализе металлов и сплавов, то есть при одновременном определении не более 10 элементов по линиям примерно одинаковой интенсивности.

Именно эти трудности объясняют отсутствие стандартизированной методики многокомпонентного эмиссионного спектрального анализа, основанной на фотоэлектрической фиксации спектров. Заметим также, что фотографическая регистрация на фотопленку при многокомпонентном анализе используется в настоящее время и за рубежом, например в Samsung R&D Center Suwon, Южная Корея.

Возможность одновременного определения около 50 элементов по одной спектрограмме ЭСА выглядит наиболее привлекательным для исследований в области геологии, археологии, металлургии, экологии и т. д. Разрешение фотографических спектров, полученных на дифракционном спектрографе ДФС-458 с решеткой 1800 шт./мм, разработанном в нашей стране в конце 80-х годов XX в., достигает значений 0.06 нм. Это позволяет работать практически со всеми аналитическими линиями, не опасаясь наложения мешающих элементов.

При всех своих достоинствах существенным недостатком анализа служит достаточно трудоемкая процедура обработки спектрограмм. Современные микрофотометры напрямую выводят информацию для компьютерной обработки, что значительно ускоряет процесс. Основным способом обработки фотографических

спектров эмиссии является фотометрирование, в том числе и с компьютерной обработкой спектров. Однако данный способ обработки спектрограмм имеет свои ограничения: так называемые области недодержек и передержек. Если интенсивность линии, находящуюся в области недодержек, можно пересчитать, используя построенную с помощью девятиступенчатого ослабителя характеристическую кривую, то линии из области передержек просто исключаются из обработки. Это, в свою очередь, приводит к необходимости использовать несколько аналитических линий в том случае, когда исследуемые концентрации меняются в широком диапазоне.

Факт нелинейности линии почернения можно отнести к одному из основных недостатков эмиссионного спектрального анализа. Мы решили исследовать возможность использования современных фотографических устройств, основанных на цифровой технологии, для оценки почернения линий. В результате проведенных исследований, был создан программный продукт под условным названием Spectre. Это программное обеспечение, предназначенное для определения концентраций элементов по цифровым изображениям аналитических спектральных линий. Изображения были получены в результате проведения эмиссионного спектрального анализа на основе методики [4]. Регистрация спектров производилась на спектрографе ДФС-458 с решеткой 1800 шт./мм.

Как будет показано далее, компьютерная обработка позволяет интерпретировать линии практически любой интенсивности (исключением, естественно, являются лишь линии с самообращением). В этом случае можно учитывать распределение интенсивности за счет уширения спектральной линии. Отметим, что в случае с фотоэлектрической фиксацией зачастую именно данный фактор затрудняет регистрацию всего светового потока.

Анализ цифровых изображений с целью извлечения из них полезной информации является одной из самых важных и сложных задач современных информационных технологий. Основное внимание при этом делается на задачи распознавания образов, и на данный момент существует большое количество программных пакетов, в той или иной степени успешно решающих эти проблемы.

Следует заметить, что, несмотря на развитую теоретическую и прикладную теорию анализа изображений [2, 3], многие задачи с трудом поддаются решению. К ним также относится исследуемая в настоящей работе задача определения концентрации того или иного элемента по его спектральной линии. Трудность реализации решения заключается в большом количестве параметров, которые следует учесть при проведении такого анализа. Шум, который неизменно присутствует в изображениях, дополнительно усложняет задачу. Известные алгоритмы шумоподавления и распознавания образов в данном случае оказываются недостаточно эффективными. Это объясняется характером изображения, примеры которых можно видеть на рис. 1. Наличие большого числа зон (и даже отдельных точек) с резкими переходами тона приводит к выделению ложных линий и границ стандартными алгоритмами. Алгоритмы детектирования линий и границ (Собея, Робертса, Прюитта, Канни) приводят к совершенно неудовлетворительному результату. Алгоритмы шумоподавления принимают за шум области изображения, несущие полезную информацию. Поэтому после ряда

экспериментов было решено использовать собственный алгоритм для обработки изображений результатов спектрального анализа.

### 1. Расчет

Общий ход выполнения анализа можно разбить на четыре этапа:

- 1 – построение интегральной оценки для линий эталонных образцов;
- 2 – на основе этих оценок строится некоторое соответствие между полученными интегральными оценками и известными величинами концентраций для эталонов;
- 3 – построение интегральных оценок почернения для анализируемых линий;
- 4 – определение концентраций по соответствию, полученному в ходе выполнения Шага 2 данного алгоритма.

Очевидно, что главная задача описанного алгоритма обработки спектральной линии заключается в интегральной оценке степени почернения данной линии. При этом эта оценка должна иметь некоторое конкретное числовое значение, а серия этих значений должна позволять строить соответствие, описанное в Шаге 2. Учитывая все эти особенности, нами был предложен вариант такой интегральной оценки. Эта оценка включает в себя как оценку площади почернения, так и ее интенсивности (плотности).

Рассмотрим подробнее анализ площади почернения. Перед началом работы программы из каждого изображения копировался строго одинаковый участок, содержащий как саму анализируемую линию, так и некоторую ее окрестность. Очевидно, что вертикальный размер данного участка должен быть равен вертикальному размеру полного исходного изображения. Ширина участка определяется по формуле

$$W = \max(W_{\text{line}}) + W_r, \quad (1)$$

где  $\max(W_{\text{line}})$  – максимальная ширина спектральной линии по всей выборке, а  $W_r$  – некоторая постоянная величина окрестности. При этом  $W_r < \max(W_{\text{line}})$ . Таким образом, анализ относится не ко всему исходному изображению, а к некоторой его части, которая включает в себя анализируемую линию. Так как площадь этого участка одинакова для всех линий анализируемой группы, очевидно, что более широкие линии будут занимать большую площадь данного участка. Таким образом, мы учитываем площадь почернения той или иной линии.

Плотность почернения оценивалась на основе RGB-модели представления цветов в цифровых фотографиях. Как известно, изображение на фотографии представляет собой растр – сетку пикселей. Каждый пиксель – это точка изображения, имеющая ряд характеристик, например координаты  $(x, y)$  а также цвет, прозрачность и т. д. В первую очередь нас интересует цвет пикселя, точнее его чернота. В модели RGB цвет каждого пикселя определяется тройкой чисел (R, G, B). Каждый цвет палитры представляется как смешение основных цветов: красного (Red), зеленого (Green) и синего (Blue) цветов. Количество присутствия того или иного основного цвета в смеси как раз и определяется соответствующей координатой тройки. В данном случае представляет интерес не столько цвет того или иного пикселя, сколько его чернота. Вообще говоря, кроме описанной модели RGB в компьютерной графике существует еще ряд

представлений цветов. Например, существует модель Greyscale, когда все цвета представляются в виде градации серого: от чисто-белого цвета к чистому черному цвету. Ключевой характеристикой этой модели является число, характеризующее интенсивность, которая и определяет положение того или иного цвета на серой шкале. Для перехода из пространства RGB в пространство Greyscale существует формула пересчета [2, 3]:

$$I_{\text{пикселя}} = 0.299R + 0.587G + 0.114B. \quad (2)$$

Очевидно, чем больше эта величина, тем ближе цвет пикселя к чисто-белому цвету. Вообще говоря, в системе с 16-битной цветовой гаммой диапазон значений величины  $I_{\text{пикселя}}$  составляет  $[0; 65536]$ . При этом 0 соответствует чистому черному, а 65536 – чисто-белому цвету. В результате можно оценить почернение каждого пикселя анализируемого участка. Однако возникает вопрос, каким образом оценить интегральное почернение всего участка? Очевидно, самым простым вариантом является суммирование почернений всех пикселей в участке с последующим осреднением по площади, таким образом, получаем соотношение для интенсивности:

$$I_{\text{участка}} = \sum_{\text{пиксели}} I_{\text{пикселя}} / S_{\text{участка}}. \quad (3)$$

Ее величина определяется диапазоном  $[0; 65536]$ . Следующим логичным шагом является приведение полученной величины к безразмерному виду по цвету. Однако, в отличие от обезразмеривания по площади, здесь существует несколько вариантов получения безразмерной величины почернения. Первым вариантом, который был протестирован, являлся способ обезразмеривания численным значением чистого белого цвета:

$$\bar{I}_{\text{участка}} = I_{\text{участка}} / 65536. \quad (4)$$

Как будет показано в дальнейшем, этот способ не давал удовлетворительного результата, поскольку необходимо учитывать то, что фотографические снимки аналитических линий производятся в отличающихся условиях, при разной освещенности и т. д. Поэтому был предложен следующий вариант обезразмеривания на величину почернения всего снимка в целом

$$\bar{I}_{\text{участка}} = I_{\text{участка}} / I_{\text{снимка}}. \quad (5)$$

В этом случае различные отклонения по освещенности несколько нивелируются, поскольку берется значение не относительно идеального белого цвета, а относительно некоторой средней величины почернения полного исходного изображения.

Третий вариант заключается в некоторой комбинации предыдущих. Так как модель RGB, на основе которой получена интенсивность пикселя, является аддитивной цветовой моделью, то резонно вычесть средний фон всего рисунка из среднего почернения рисунка. В результате отношение полученной разности к величине чисто белого цвета дает искомую величину в виде «безразмерного негатива».

Результаты тестирования рассмотренных выше вариантов измерения почернения представлены в разд. 2.

После вычисления значений почернения линий необходимо построить некоторую функцию для определения зависимости между концентрациями и почернениями. Для этого сначала определим почернения для эталонных образцов, концентрации которых нам известны. Далее необходимо определить, каким образом устанавливать соответствие между этими величинами. Имеем некоторый набор значений  $x(i)$  из некоторого отрезка  $[a, b]$  (здесь можно положить  $a = \min(x(i))$ ,  $b = \max(x(i))$ ) и набор соответствующих значений  $f(x(i)) = y(i)$ . Необходимо определить функцию  $f(x)$ , то есть найти способ сопоставить любому  $x$  из  $[a, b]$   $y = f(x)$ . Очевидно, что это представляет собой задачу интерполяции функции на заданном отрезке. В настоящее время существует большое количество алгоритмов решения подобной задачи. Как известно, основой количественного спектрального анализа является линейная зависимость в логарифмическом масштабе между значениями интенсивности (почернения фотопластинки) и концентрации [5]. Однако заранее неизвестно, как будет вести себя полученная в результате компьютерного анализа величина почернения. Были проведены численные эксперименты с различными вариантами шкал по обеим величинам. В итоге лучшие результаты показал вариант с логарифмической шкалой. Так как объем данных, полученных в результате этих экспериментов, довольно большой, он не включен в настоящую статью.

Для интерполяции функции на отрезке  $[a, b]$  использовались сплайн-интерполяция (3-го порядка) [6] и интерполяция методом наименьших квадратов (МНК) [7]. После вычислительных экспериментов было установлено, что линейная интерполяция МНК дает более точные результаты. Это в очередной раз подтверждает правильность предположения о линейном характере зависимости между логарифмами почернения и концентрации элемента.

## 2. Результаты

Здесь представлены результаты вычислительных экспериментов, в которых были использованы спектрограммы двух групп образцов. По итоговым данным было проведено сравнение с концентрациями, полученными в результате фотометрирования.

Первая анализируемая группа – государственные стандартные образцы рыхлых отложений, горных пород и почв. В качестве эталонов для определения концентраций взяты искусственные смеси. Вторая группа – сплавы серебра и меди. Такой выбор тестовых задач был обусловлен желанием проверить алгоритм программы на некоторой типичной задаче спектрального анализа в той области, для которой он наиболее традиционен – геологии (первая группа). Исследование второй группы было обусловлено анализом археологических артефактов из металлических сплавов. Во всех случаях набор исследуемых проб был связан с объектами, с которыми работает в настоящее время один из авторов (керамика, глина, стекло).

Ошибки определения в обоих случаях рассчитывались согласно ОСТ 41-08-212-04 «Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов» [8].

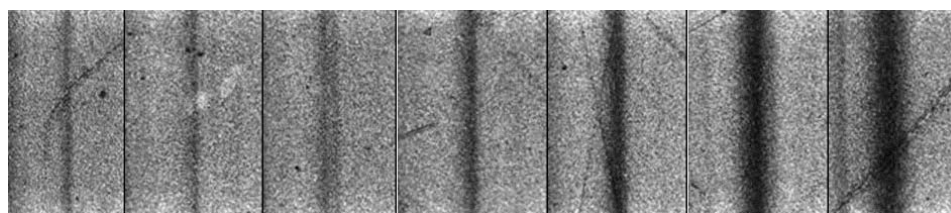


Рис. 1. Изображения аналитической линии Ni 305.08 нм

Табл. 1

Результаты анализа стандартных образцов «доломит»

Номер стандарта	Аттестованное значение Ni, %	Фотометрирование, $\bar{X}$	Чисто белым, $\bar{X}$	Фоном, $\bar{X}$	Минус фон / на белый, $\bar{X}$	$S(S_i)$	$\pm t \cdot S / \sqrt{n}$ ( $P = 0.95$ )
1	0.0011	0.00129	0.00124	0.00085	0.00093	0.16	0.00021
2	0.0013	0.00127	0.00142	0.00141	0.00149	0.14	0.00024
3	0.002	-	0.00144	0.00161	0.00221	0.099	0.00026
4	0.0042	0.00336	0.00395	0.00382	0.00347	0.19	0.00092
5	0.03	0.0372	0.0561	0.0354	0.0287	0.044	0.0016
6	0.1	-	0.1304	0.1013	0.1020	0.02	0.0025
7	0.33	-	0.2078	0.2239	0.2933	0.12	0.046

Знак «-» соответствует отсутствию данных в связи с невозможностью определения концентрации из-за того, что почернение аналитических линий лежало в области передержек.

**2.1. Первая группа.** Первой задачей, поставленной перед программой, был анализ эталонов по самим эталонам (тестовая задача). В качестве эталонов были взяты искусственные стандартные смеси «щелочной гранит» Бронницкой экспедиции, широко использующиеся в геологии при анализе проб геохимической съемки. В качестве анализируемого элемента был выбран никель, аналитическая линия – 305.08 нм.

На рис. 1 приведены изображения исследуемых линий никеля в стандартных образцах «доломит» под номерами от 1 до 7 слева направо. Изображения спектральных линий были получены методом цифрового фотографирования на камеру DCM-310 с использованием микроскопа «Микромед-1». Как можно заметить, почернение первых трех линий относится к области недодержек. Изображение третьей линии раздвоилось в результате помех во время проведения анализа.

В табл. 1 приведены результаты измерений, проведенных традиционным способом (фотометрирование) с вычетом фона (столбец 2) и различными способами цифровой обработки (столбцы 3–5). Фотометрирование исследуемой аналитической линии не позволяет оценить концентрации 0.1% и 0.33%, а также концентрацию в третьем образце в связи с некачественным спектром, в то время как цифровая обработка дает очень хорошие результаты для всех стандартов.

Второй задачей являлся непосредственный анализ группы из 24 государственных стандартных образцов (ГСО) на никель.

Табл. 2

Результаты анализа ГСО на Ni

№	ГСО	Аттестованное значение Ni, %	Чисто белым, $\bar{X}$	Фоном, $\bar{X}$	Минус фон / на белый, $\bar{X}$	$S(S_i)$	$\pm t \cdot S / \sqrt{n}$ ( $P = 0.95$ )
1	СГХМ-1	0.0033	0.00157	0.00239	0.00268	0.21	0.00078
2	СГХМ-2	0.0058	0.00984	0.00316	0.00336	0.53	0.0031
3	СГХМ-3	0.0019	0.00421	0.00172	0.00175	0.08	0.00019
4	СГХМ-4	0.0025	0.00189	0.00185	0.00194	0.25	0.00071
5	СДО-3	0.0035	0.00366	0.00226	0.00272	0.3	0.00098
6	ТВ	0.004	0.0193	0.00364	0.00371	0.075	0.00037
7	СТ-1А	0.006	0.0249	0.00599	0.00613	0.02	0.00016
8	СГХ-3	0.0072	0.0076	0.00463	0.00582	0.3	0.0018
9	СДО-1	0.019	0.0423	0.0244	0.0252	0.28	0.0078
10	СИ-2	0.0007	0.000148	0.00118	0.00077	0.29	0.000087
11	СКР-3	0.038	0.0562	0.0325	0.0315	0.19	0.0082
12	СКР-1	0.0054	0.00407	0.00357	0.00415	0.26	0.0016
13	СЧТ-2	0.011	0.0212	0.00783	0.00841	0.27	0.0033
14	СЧТ-2	0.011	0.00842	0.00816	0.0103	0.07	0.00088
15	СЧТ-1	0.0032	0.00414	0.00249	0.00271	0.16	0.00062
16	ССК-3	0.013	0.0420	0.0158	0.0156	0.18	0.0033
17	ССК-2	0.032	0.0991	0.0279	0.0270	0.27	0.0063
18	ССК-1	0.0045	0.00808	0.00264	0.00379	0.29	0.00088
19	СДПС-3	0.029	0.0992	0.0396	0.0316	0.085	0.0033
20	СДПС-2	0.0087	0.0129	0.00603	0.00679	0.25	0.0024
21	СДПС-1	0.001	0.00418	0.00183	0.00108	0.11	0.00013
22	ПЧП-1	0.0037	0.00622	0.00334	0.00371	0.003	0.000012
23	ПЧС-2	0.0039	0.00812	0.00251	0.00293	0.3	0.0013
24	ПДП	0.0028	0.00518	0.00275	0.00298	0.006	0.00023

Как видно из представленных вариантов (табл. 2), третий способ обработки изображений дает минимальное значение среднеквадратичного отклонения и, следовательно, является наилучшим.

Общая ошибка в определении концентраций данным методом складывается из нескольких составляющих. Первая обусловлена изначальными погрешностями метода эмиссионного спектрального анализа, включающего, в частности, несовершенство исходных изображений. Другая составляющая общей ошибки – это алгоритм дискретизации и осреднения. Третий аспект возникает при построении интерполяции значений концентраций. И, наконец, четвертый связан с обратным переходом от логарифмической шкалы к истинным значениям концентраций, когда накопленные к этому моменту ошибки увеличиваются в степенном масштабе.

Первый аспект можно несколько нивелировать использованием более совершенных методов испарения анализируемых образцов. Получение более масштабных и подробных фотографий линий также позволяет уменьшить ошибку определения. Третий аспект требует использования более точных алгоритмов линейной интерполяции. К сожалению, ряд численных экспериментов по использованию других методов интерполяции (например, МНК с вертикальными смещениями) не только не дал улучшения, но иногда лишь ухудшал



ошибку. Четвертый фактор является неотъемлемой частью вычислений, так как именно линейная зависимость логарифмов концентраций и интенсивностей линий является закономерной.

**2.2. Серебряные сплавы.** Все существующие в настоящее время рентгенофлуоресцентные методы исследования не позволяют определить внутренний состав изделий, в частности монет. В случае плохого перемешивания металлов в сплаве этот анализ весьма закономерно дает результаты, сильно отличающиеся от весового. Количественный спектральный анализ позволяет определить точное содержание основных элементов и примесей, входящих в состав сплава.

Здесь представлены результаты обработки данных по анализу сплава серебра и меди. Как было сказано выше, анализ археологических артефактов из данных сплавов представляет большой интерес. В качестве изучаемых образцов взяты ювелирные изделия 875 и 925 пробы, а также серебряная 20-копеечная монета 1928 года 500 пробы. В качестве стандартов использовались сами анализируемые сплавы.

Для анализа сплава Ag–Cu у нас имелось несколько групп аналитических линий, AG0 (232.47 нм), AG1 (241.14 нм), AG2 (241.32 нм), AG3 (243.78 нм), AG4 (244.79 нм), AG5 (247.36 нм) для серебра, и Cu0 (235.66 нм), Cu1 (240.01 нм), Cu2 (299.74 нм), Cu3 (301.084 нм) для меди. Такое большое количество аналитических линий было взято намеренно, так как одним из авторов настоящей работы было замечено расхождение по интенсивностям линий элементов в зависимости от состояния археологического предмета. В связи с тем, что некоторые артефакты сильно окислены, у аналитика не всегда имеется возможность анализировать чистый неокисленный сплав. Именно в случаях работы с такими объектами и возникает необходимость анализа по максимальному числу измеряемых линий, и искомые концентрации получаются в результате усреднения.

В табл. 3 и 4 приведены значения параллельных определений концентраций серебра и меди в сплаве 925 пробы соответственно для каждой аналитической линии. Определение проводилось по 5 компьютерным изображениям линии, для каждого из которых производился пересчет концентраций.

Из данных таблиц видно, что ошибкой измерений в случае компьютерной обработки можно пренебречь. После пересчета суммы серебра и меди на 100% получаем более чем удовлетворительные результаты: Ag – 92.56% и Cu – 7.44%. Усредненные значения полученных концентраций для всех серебряных сплавов приведены в табл. 5.

Безусловно, метод спектрального анализа пригоден лишь для оценки химического состава сплавов, из которых были изготовлены археологические артефакты. Его нельзя рекомендовать как метод анализа ювелирных изделий.

### Заключение

Разработанный программный комплекс дает удовлетворительные результаты. Стоит отметить, что внедрение компьютерных технологий в области анализа стало общемировой тенденцией. Спектральный анализ всегда требовал кропотливой

Табл. 3

Результаты для серебра в сплаве, %

№ измерения	Ag0	Ag1	Ag2	Ag3	Ag4	Ag5
1	92.78	93.16	91.22	91.46	91.69	91.88
2	92.97	92.87	91.35	91.33	91.74	91.97
3	92.91	92.87	91.21	91.33	91.62	91.85
4	92.9	92.81	91.17	91.25	91.92	91.75
5	92.89	92.94	91.12	91.27	91.81	91.85
Δ среднее	0.044	0.093	0.0568	0.0544	0.0894	0.052
Среднее	<b>91.99633</b>					

Табл. 4

Результаты для меди в сплаве, %

№ измерения	Cu0	Cu1	Cu2	Cu3
1	7.18	7.33	7.85	7.29
2	7.23	7.29	7.81	7.27
3	7.21	7.21	7.84	7.25
4	7.19	7.26	7.84	7.29
5	7.21	7.31	7.82	7.29
Δ среднее	0.0152	0.0612	0.0304	0.0424
Среднее	<b>7.398</b>			

Табл. 5

Усредненные результаты анализа серебряных сплавов

Элемент	925 проба $\bar{X}$	$S(S_r)$	$t \cdot S/\sqrt{n}$ ( $P = 0.95$ )	875 проба $\bar{X}$	$S(S_r)$	$t \cdot S/\sqrt{n}$ ( $P = 0.95$ )	500 проба $\bar{X}$	$S(S_r)$	$t \cdot S/\sqrt{n}$ ( $P = 0.95$ )
Серебро	92.56%	0.011	±0.004	87.22%	0.011	±0.004	50.32%	0.02	±0.009
Медь	7.44%	0.13	±0.061	2.78%	0.33	±0.15	49.68%	0.02	±0.009

и тщательной работы, результат которой во многом зависит от таких факторов, как опыт и интуиция специалиста. Кроме того, этот метод анализа связан с большим напряжением глаз при работе с микроскопом, что ограничивает количество анализируемых образцов и негативно влияет на здоровье аналитика. Представленная программа является попыткой снизить зависимость анализа от качеств и опыта конкретного оператора, от так называемого человеческого фактора.

Несомненными преимуществами внедрения компьютеризированных комплексов «прибор + программное обеспечение» являются быстрота работы, возможность обработки большого числа линий, независимость от опыта аналитика. Представленная программа является первой попыткой создания подобного комплекса на базе отечественного спектрографа ДФС.

Очевиден вывод о том, что конечный результат исследования программы в значительной степени зависит от качества входящих изображений, и чем больше информации о снимке переносится в графический файл, тем точнее полученные результаты.

Разработанная программа является первой версией и, безусловно, существует потенциал ее развития и совершенствования. В дальнейшем мы планируем

добавить графический интерфейс с возможностью быстрой и наглядной обработки данных, получении информации о погрешности и т. д. Будет также продолжена работа по оптимизации работы алгоритма для распознавания спектральных линий. В частности, вместо кубических сплайнов будут рассмотрены сплайны Акимы для нейтрализации побочных выбросов.

#### Литература

1. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // *Геохимия*. – 1962. – № 7. – С. 555–571.
2. *Gonzalez R.C., Woods R.E.* Digital Image Processing. – Prentice Hall, 2007. – 976 p.
3. *Pratt W.K.* Digital Image Processing. – N. Y.: John Wiley & Sons, 1991. – 720 p.
4. Автоматизированный эмиссионный спектральный анализ минерального сырья. Методика III и IV категории. Инструкция ВИМС № 246-С. – М.: ВИМС, 1987. – 30 с.
5. *Lomakin B.A.* Quantitative Spektralbestimmung von Wismut in Kupfer // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1930. – V. 187, No 1. – P. 75–90.
6. *Роджерс Д., Адамс Дж.* Математические основы машинной графики. – М.: Мир, 2001. – 604 с.
7. *Линник Ю.В.* Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений. – М.: Физматгиз, 1962. – 349 с.
8. ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. – М.: ВИМС, 2005. – 24 с.

Поступила в редакцию  
30.05.13

**Храмченкова Резида Хавиловна** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт истории им. Ш. Марджани Академии наук Республики Татарстан, г. Казань, Россия.

**Храмченков Эдуард Максимович** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Казанский филиал Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН, г. Казань, Россия.

E-mail: [ekhramch@gmail.com](mailto:ekhramch@gmail.com)

\* \* \*

#### AUTOMATIC PROCESSING OF EMISSION SPECTROGRAMMS OF SAMPLES WITH COMPLEX COMPOSITION BY A SPECIALIZED HARDWARE AND SOFTWARE SYSTEM

*R.Kh. Khrumchenkova, E.M. Khrumchenkov*

#### Abstract

The use of a specialized hardware and software system for emission spectral analysis of complex probes is described. A software product which can simplify analytical data interpretation is presented. The program has been tested with real analytical data and demonstrates good accuracy results in automatic recognition.

**Keywords:** specialized hardware and software system, analytical software, emission spectral analysis, image processing and analysis.

### References

1. Vinogradov A.P. The average content of chemical elements in the principal types of igneous rocks in the Earth's crust. *Geokhim.*, 1962, no. 7, pp. 555–571. (In Russian)
2. Gonzalez R.C., Woods R.E. *Digital Image Processing*. Prentice Hall, 2007. 976 p.
3. Pratt W.K. *Digital Image Processing*. N. Y.: John Wiley & Sons, 1991. 720 p.
4. Automated Emission Spectral Analysis of Raw Minerals. Methods of Categories III and IV. VIMS Manual no. 246-C. Moscow, 1987. 30 p. (In Russian)
5. Lomakin B.A. Quantitative Spektralbestimmung von Wismut in Kupfer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1930, vol. 187, no. 1, pp. 75–90.
6. Rogers D., Adams J. *Mathematical Elements for Computer Graphics*. Moscow, Mir, 2001. 604 p. (In Russian)
7. Linnik Yu.V. *The Method of Least Squares and the Foundations of the Mathematical and Statistical Theory of Observation Processing*. Moscow, Fizmatgiz, 1962. 349 p. (In Russian)
8. All-Union Standard 41-08-212-04. Industry standard. Quality control of analytical work. Error regulations in determining chemical composition of raw minerals, and classification of laboratory analysis methods according to accuracy of results. Moscow, VIMS, 2005. 24 p. (In Russian)

Received  
May 30, 2013

---

**Khranchenkova Rezida Khavilovna** – PhD in Physics and Mathematics, Senior Research Fellow, Sh. Marjani Institute of History, Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, Russia.

**Khranchenkov Eduard Maksimovich** – PhD in Physics and Mathematics, Senior Research Fellow, Joint Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences (Kazan Department), Kazan, Russia.  
E-mail: [ekhranch@gmail.com](mailto:ekhranch@gmail.com)