

лировку температуры оболочки, проведение опыта в автоматическом режиме с записью первичных данных и вычислением результата.

Измерение температуры проводится с использованием 2-х платиновых термометров сопротивления (ТСП-1199) класса А с разрешающей способностью $0,0001\text{ }^{\circ}\text{C}$ и абсолютной погрешностью измерения ($0,15 + 0,002\text{ T}$) в диапазоне от -50 до $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Калибровка термометров проводилась по 5-и точкам в интервале $22-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ с помощью эталонного измерителя температуры (ИТЭ-1) с абсолютной погрешностью измерения температуры $\pm 0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$. При государственных приемочных испытаниях для калориметра БИК 100 установлены следующие характеристики: нестабильность поддержания температуры оболочки менее $0,001\text{ }^{\circ}\text{C}$, абсолютная погрешность измерений температуры $\pm 0,025\text{ }^{\circ}\text{C}$ при базовой температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Калориметр оснащен двумя бомбами из нержавеющей стали для сжигания веществ в конденсированном и газообразном состояниях. Внутренний объем бомб 260 см^3 и 240 см^3 , соответственно. Заправка калориметрических бомб кислородом до требуемого давления в 3 МПа проводится с использованием специальной станции, входящей в комплект поставки. Калориметрический опыт проводится в автоматическом режиме. На жидкокристаллическом экране в режиме реального времени отображаются значения текущих температур в сосуде и оболочке. Продолжительность начального, главного и конечного периодов составляет $5, 15$ и 5 мин, соответственно. Результат опыта (исправленный подъем

УДК 681.2

АЛГОРИТМ РАСПОЗНАВАНИЯ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, ИСКАЖЁННЫХ ОШИБКАМИ ИЗМЕРЕНИЯ

Васильев Н.С., Морозов А.Н.

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
Москва, Российская Федерация*

Сегодня спектроскопия является одним из наиболее востребованных в физике и аналитической химии методов изучения веществ. Развитие вычислительной техники позволило осуществить автоматическую интерпретацию зарегистрированных спектров, что нашло применение в приборах-анализаторах химического состава веществ. Использование алгоритмов вместо человеческого навыка имеет ряд преимуществ: скорость анализа, возможность работы со спектральными базами большого размера, индифферентность к внешним условиям.

С развитием фото измерительной аппаратуры и повышением её спектральной чувствительности становятся перспективными методики, основанные на фотолюминесценции. К основным преимуществам этих систем можно отнести вы-

сокую чувствительность благодаря высокому квантовому выходу вторичного излучения. Это позволяет создавать приборы, осуществляющие обнаружение взрывчатых, токсичных и запрещённых к применению веществ в малых концентрациях в форме их остаточных следов на различных подстилающих поверхностях.

Методы, основанные на ультрафиолетовой спектроскопии в ближнем и среднем спектральном диапазоне, активно развиваются во всём мире [1-9]. Особенности спектров электронных переходов внешних (валентных) электронов могут привести к не оптимальным результатам распознавания. Вопрос о применении существующих математических методов для получения наилучшего результата при автоматическом распознавании спектров остаётся открытым.

температуры) выводится на жидкокристаллический экран калориметра сразу после его окончания. Исходные данные калориметрического опыта записываются в память микропроцессора и могут быть перенесены на внешний компьютер или другое устройство.

По результатам проведенных калибровок первой изготовленной серии калориметров БИК 100 величина СКО случайной составляющей погрешности определения энергетического эквивалента, определяемого по стандартному образцу (ГСО 5504-90) бензойной кислоты марки К-3 не превышала $0,05\%$.

1. Корчагина, Е.Н. Калориметрия сгорания топлив / Е.Н. Корчагина, Е.В. Ермакова, В.П. Варганов // Мир измерений. – 2012. – № 2. – С. 32–39.
2. Корчагина, Е.Н. Сравнительный анализ технических и метрологических характеристик бомбовых калориметров, применяемых в России / Е.Н. Корчагина, Е.В. Ермакова, В.И. Беляков // Измерительная техника. – 2011. – № 2. – С. 51-57.

В задачах качественного химического анализа с использованием зарегистрированных спектров часто пользуются корреляцией как мерой схожести между зарегистрированным и эталонным спектрами. Одним из разновидностей её является формула SAM (сокращение от англ. Spectral Angle Mapper):

$$\rho = \frac{(a, b_i)}{|a| \cdot |b_i|}, \quad (1)$$

где $a, b \in R^N$, где a – зарегистрированный спектр, b_i – спектр из базы данных $\{b_i\}$, N – размерность регистрируемых спектров. Эта мера схожести использовалась в практических задачах распознавания в работах [5-8].

При проведении вне лабораторного экспресс анализа малого количества вещества часто регистрируемые спектры оказываются сильно искажены ошибками фото измерительной аппаратуры. Авторами была получены формулы, связывающие величину разброса этих ошибок с ковариацией и математическим ожиданием величины (1). Ковариация K_{12} рассчитывается для пары эталонных спектров b_1 и b_2 . В расчётах делается предположение о нормальном распределении ошибок измерения интенсивностей в каждой точке зарегистрированного спектра. Используется линеаризованное выражение (1).

С учётом полученных выражений для μ_1, μ_2 и K_{12} случайный вектор $\rho(a) \in R^M$ можно аппроксимировать нормально распределённой случайной величиной:

$$p(\rho) = \frac{1}{(2\pi)^{(N/2)} |K|^{1/2}} e^{-\frac{1}{2}(\rho-\mu)^T K^{-1}(\rho-\mu)} \quad (2)$$

Ковариационная матрица задаёт в пространстве мер схожести метрику. По заданному распределению ρ и данной вероятности P можно определить расстояние d , удовлетворяющее условию: $P(d_M(\rho, \mu) > d) = P$. С помощью которого определяется система классов $\{W_i\}$:

$$W_\xi = \{a | d_M(\rho, \mu) < d\}. \quad (3)$$

Основываясь на полученных выражениях для μ_1, μ_2 и K_{12} , предлагается алгоритм идентификации веществ. Упрощённо его можно записать в форме псевдокода:

For i=1..M **do**

 пусть $a = b_i + \delta$, тогда

if $\left(a \in W_i \right)$ **then**

 это i -ое вещество с достоверностью $P(a | a = b_i + \delta)$

else

 исключить i -ое веществ из рассмотрения

end if

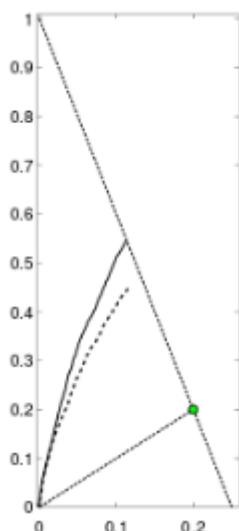
end if

Если условие в цикле выполнено более одного раза, то выбирается вещество для которого величина условной вероятности $P(a | a = b_i + \delta)$ максимальна.

Для экспериментальной апробации использовался прибор, осуществляющий химический экспресс анализа жидких и твёрдых веществ на различных подстилающих поверхностях [9,10]. В его состав входит статический Фурье спектрометр ближнего и видимого диапазона. С его помощью зарегистрированы наборы в каждом из которых содержалось от 200 до 300 зарегистрированных спектров для каждого тестового вещества. Использовались пять веществ: антрацен, РОРОР, РРО, стильбен, триптофан. Отношение сигнал/шум экспериментальных спектров для каждого из них лежало в диапазоне от 1,01 до 1,05. Общее число в наборе составило 4990 спектров для пяти тестовых веществ и трёх используемых источников возбуждающего излучения.

Для проверки эффективности предлагаемого алгоритма были построены кривые доли ложных и верных срабатываний. Каждая точка на этой кривой получена для одного значения величины порога срабатывания. Для метода, основанного на прямом расчёте меры схожести этим порогом являлась предельная величина при которой происходит обнаружение. Для алгоритма, основанного на проверки статистических гипотез за порог принимается величина достоверности, при которой данная гипотеза считается правдоподобной. Полученные кривые показаны на рис. 1.

Разработанный метод, позволяет идентифицировать вещества с заданной достоверностью распознавания. Из рис 1 видно, что он приводит к верной идентификации веществ в большем числе случаев по сравнению с прямым расчётом величины меры схожести. Применение такого подхода при создании приборов анализаторов химического состава веществ позволит увеличить надёжность работы, а так же повысить предельно обнаружимые концентрации.



Кривые доли ложных (абсцисса) и верных срабатываний; пунктиром показана кривая для алгоритма, основанного на прямом расчёте меры схожести, а сплошной линией на проверке статистических гипотез.

Рисунок 1

1. Rafael Linden, Lilian L. Feltraco, Luana Christine Comerlato, Estefnio Kellermann, and Marina V. Antunes. // Computer assisted substance identification in systematic toxicological analysis: New life for old methods? //Forensic Science International, 202(1–3):e53 – e60, 2010.
2. M. Herzler, S. Herre, and F. Pragst. Selectivity of substance identification by hplc-dad in toxicological analysis using a uv spectra library of 2682 compounds. //Journal of Analytical Toxicology, 27(4):233–242, 2003. cited By (since 1996)38.
3. Sara Wallin, Anna Pettersson, Henric Ostmark, and Alison Hobro. Laser-based standoff detection of explosives: a critical review.// Analytical

- and Bioanalytical Chemistry, 395(2):259–274, 2009.
4. Melissa S. Meaney and Victoria L. McGuffin. Luminescence-based methods for sensing and detection of explosives. //Analytical and Bioanalytical Chemistry, 391(7):2557–2576, 2008.
 5. F.A. Kruse, A.B. Lefkoff, J.W. Boardman, K.B. Heidebrecht, A.T. Shapiro, P.J. Barloon, and A.F.H. Goetz. The spectral image processing system (sips)interactive visualization and analysis of imaging spectrometer data. Remote // Sensing of Environment, 44(2–3):145 – 163,1993. Airbone Imaging Spectrometry.
 6. Pavel Paclik, Raimund Leitner, and Robert P. W. Duin. A study on design of object sorting algorithms in the industrial application using hyper-spectral imaging. //Journal of Real-Time Image Processing, 1(2):101–108, 2006.
 7. Lorant Bodis, Alfred Ross, and Ern Pretsch. A novel spectra similarity measure. //Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 85(1):1 – 8, 2007.
 8. Pavel Paclik and Robert P.W. Duin. Dissimilarity-based classification of spectra: computational issues. //Real-Time Imaging, 9(4):237 – 244, 2003. Special Issue on Spectral Imaging.
 9. К. В. Глаголев, Иг. С. Голяк, Ил. С. Голяк, А. А. Есаков, В. Н. Корниенко, И. В. Кочиков, А. Н. Морозов, С. И. Светличный, and С. Е. Табалин. Методика получения и обработки спектральной информации с помощью статистического фурье-спектрометра. //Оптика и спектроскопия, 110(3):486–492, 2011.
 10. Ил. С. Голяк, А. А. Есаков, Н. С. Васильев, and А. Н. Морозов. Беспроботборный анализ химических веществ с использованием статистического фурье-спектрометра. //Оптика и спектроскопия, 115(6):990–994, 2013.

УДК: 621.793

ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА КОНТРОЛЯ И УПРАВЛЕНИЯ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ СТАЛИ

Виленчиц Б.Б., Попов В.К.

Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко

Минск, Республика Беларусь

Химико-термическая обработка в контролируемых атмосферах деталей машин и механизмов из углеродистых и легированных сталей с целью поверхностного упрочнения получила широкое распространение в промышленности.

Технологические процессы химико-термической обработки характеризуются высокой энергоемкостью и чувствительностью к отклонениям от оптимальных параметров процесса. Поэтому для реализации в полной мере их преимуществ, специализированное термическое оборудо-

дование должно быть оснащено системой контроля и управления технологическим процессом.

Принцип построения АСУТП должен позволять гибко настраивать систему под решаемую задачу путем незначительного изменения или дополнения состава оборудования и корректировки программного обеспечения. АСУТП должна обладать такой важной в данном случае характеристикой как масштабируемостью, т.е. она должна одинаково хорошо подходить для автоматизации как одной установки, так и для участка или всего цеха. Такое решение не только