

Об одном подходе к оптимизации режима дискретной развертки в изотопных масс-спектрометрах. Семенов Е. В. — В кн.: Научное приборостроение. Л., «Наука», 1983, с. 25—30.

Рассматривается физическая постановка и математическая формулировка задачи оптимизации режима дискретной развертки в изотопном масс-спектрометрическом анализе. Предлагаемый подход основан на оптимальном выборе траекторий измерений (в координатах масса изотопа—время) с точки зрения наилучшего оценивания некоторой параметрической вектор-функции, имеющей вполне определенную физическую интерпретацию. В зависимости от характера ограничений на число различных измерений и общее число траекторий разработаны четыре алгоритма для решения на ЭВМ сформулированной задачи. Лит. — 2 назв.

## ОБ ОДНОМ ПОДХОДЕ К ОПТИМИЗАЦИИ РЕЖИМА ДИСКРЕТНОЙ РАЗВЕРТКИ В ИЗОТОПНЫХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРАХ

Одним из путей повышения точности измерения изотопных отношений является оптимизация масс-спектрометрического эксперимента (в частности, режима развертки) и методов обработки получаемой информации. В данной статье для решения этой задачи предлагаются алгоритмы, основанные на методах планирования регрессионных экспериментов с учетом фактора времени.

**Физическая постановка задачи.** Как правило, в изотопных масс-спектрометрах применяется дискретная развертка, когда значения электрического и магнитного полей фиксируются на определенных уровнях и поддерживаются с высокой стабильностью в течение определенного промежутка времени с целью регистрации преимущественно ионов одной массы, а затем магнитное поле изменяется так, чтобы прибор регистрировал ионы другой массы, и т. д. Такие переходы с массы одного изотопа на массу другого можно производить до тех пор, пока еще не полностью выгорела проба. После выгорания пробы, как правило, имеется возможность повторить анализ, снова вводя пробу.

При анализе микроколичеств выгорание пробы начинается почти сразу же после выхода прибора на рабочий режим. В такой ситуации приходится приблизительно оценивать массы изотопов (и изотопные отношения) в исходной пробе по результатам измерения в условиях временного дрейфа. При этом необходимо принимать во внимание неравномерность выгорания изотопов различных масс, что приводит к изменению изотопных отношений в процессе анализа.

На результаты измерения изотопных отношений влияет совокупность различных физических и приборных факторов, многие из которых строго учесть в настоящее время не представляется возможным. К ним прежде всего следует отнести [1] дискриминацию по массе в источниках и приемниках ионов, рассеяние ионов на стенках камеры анализатора и молекулах остаточного газа, нестабильность электрических и магнитных полей, а также геометрические искажения в источниках ионов. Одним из основных факторов, препятствующих получению точных результатов, особенно при анализе малых проб ( $1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-17}$  г), когда за время анализа испаряется до 50% пробы, является дискриминация по массе [2]. По этой причине в рассматриваемых ниже математических



некоторого критерия оптимальности оценивания параметрической вектор-функции  $\tau = T\theta$ , где  $T = (f^T(\bar{x}_i, 0))_{i=1}^m$ .

Как известно, наилучшими линейными оценками параметрической вектор-функции  $\tau = T\theta$  служат оценки вида  $\hat{\tau} = T\hat{\theta}$ , где  $\hat{\theta} = (F^T P^{1/2} \Sigma^{-1} P^{1/2} F)^+ F^T P^{1/2} \Sigma^{-1} P^{1/2} Y$  — оценка метода наименьших квадратов; верхний индекс «+» — знак операции псевдообращения матриц в способе Мура и Пенроуза;  $Y = (y_{11}, \dots, y_{1q}; \dots; y_{n1}, \dots, y_{nq})^T$  — вектор результатов измерений. Выше использовались следующие обозначения:  $F^T = (F_1^T, \dots, F_n^T)$ ,  $F_j = (f_{1j}(x_{jr}), \dots, f_{m_j}(x_{jr}))_{r=1}^q$ ;  $P$ ,  $\Sigma$  — блочные диагональные матрицы размера  $nq \times nq$  с блоками на главной диагонали  $P_j = (p_j \delta_{rs})_{r,s=1}^q$  и  $\Sigma_j$  соответственно.

За критерий оптимальности режима развертки в данной задаче естественно принять некоторый функционал  $\Phi$  от ковариационной матрицы вектора оценок  $\hat{\tau}$ :

$$D(\hat{\tau}(\xi)) = TD(\hat{\theta})T^T = T(F^T P^{1/2} \Sigma^{-1} P^{1/2} F)^+ T^T / N.$$

Тем самым задача оптимизации режима дискретной развертки в изотопном масс-спектрометрическом анализе может быть сформулирована как задача оптимального планирования эксперимента:

$$\xi^* = \arg \inf_{\xi} \Phi [D_{\tau}(\xi)], \quad (3)$$

где  $D_{\tau}(\xi) = NTD(\hat{\theta})T^T \equiv TD(\xi)T^T$ .

Ниже будут использоваться два наиболее распространенных типа критериев:  $D$ -критерий ( $\Phi [D_{\tau}(\xi)] = \ln |D_{\tau}(\xi)|$ ) и  $L$ -критерий ( $\Phi [D_{\tau}(\xi)] = \text{tr} BD_{\tau}(\xi)$ , где  $B$  — заданная положительно полуопределенная матрица).

**Описание алгоритмов.** Прежде всего следует отметить, что методы решения задачи (3) качественно зависят от характера ограничений на экспериментальные ресурсы, под которыми понимается число различных траекторий  $n$ , число наблюдений на траекториях  $q$  и общее число траекторий  $N$  ( $N \geq n$ ). Ограничения на ресурсы возникают в тех практических ситуациях, когда в силу каких-то причин (повышенная летучесть веществ, их малые количества, требования экспрессности анализа и т. д.) нет возможности проводить каждый анализ достаточно длительное время и многократно повторять его.

Если сочетание исходных данных задачи и ограничений на ресурсы приводит к вырожденности информационной матрицы  $M(\xi) = F^T P^{1/2} \Sigma^{-1} P^{1/2} F$  (что классифицируется как модель неполного ранга), то для того чтобы параметрическая вектор-функция  $T\theta$  допускала оценку, требуется ввести специальное ограничение на выбор плана, гарантирующее оцениваемость  $T\theta$ .

$$TF^+F = T. \quad (4)$$

Если же информационная матрица  $M(\xi)$  невырожденная (модель полного ранга), то нет необходимости вводить специальное ограничение на выбор плана.

Если  $N$  достаточно велико по сравнению с  $n$ , то без существенной потери в точности можно перейти к приближенной постановке и искать оптимальные непрерывные планы. Если же  $N$  соизмеримо с  $n$ , то округление непрерывных планов до дискретных будет грубым и придется решать гораздо более сложную задачу поиска оптимальных дискретных планов.

Сочетание указанных ограничений и определяет четыре типа алгоритмов, рассматриваемых ниже. В основу их положены известные результаты математической теории эксперимента [3], [4].

#### Алгоритм I (оптимальные непрерывные планы для моделей полного ранга)

1. Задается с помощью некоторого случайного механизма начальный непрерывный и невырожденный ( $|M(\xi^*)| \neq 0$ ) план

$$\xi^{(0)} = \left\{ \begin{array}{l} p_1^{(0)}; x_1^{(0)} = (x_{11}^{(0)}, \dots, x_{1q}^{(0)}) \\ \dots \dots \dots \dots \dots \\ p_{n_0}^{(0)}; x_{n_0}^{(0)} = (x_{n_0 1}^{(0)}, \dots, x_{n_0 q}^{(0)}) \end{array} \right\},$$

где  $p_j^{(0)} > 0$ ,  $\sum_{j=1}^{n_0} p_j^{(0)} = 1$ ;  $x_j^{(0)} \in \tilde{X}$ ,  $j \in 1:n_0$ ,  $r \in 1:q$ .

2. Составляется при  $t=1$  план

$$\xi^{(t)} = \xi^{(t-1)} + \alpha_t \xi(x_u) - \alpha_t \xi(x_v^{(t-1)}) = \left\{ \begin{array}{l} p_1^{(t-1)}; x_1^{(t-1)} = (x_{11}^{(t-1)}, \dots, x_{1q}^{(t-1)}) \\ \dots \dots \dots \dots \dots \\ p_u^{(t-1)} + \alpha_t; x_u^{(t-1)} = (x_{u1}^{(t-1)}, \dots, x_{uq}^{(t-1)}) \\ \dots \dots \dots \dots \dots \\ p_v^{(t-1)} - \alpha_t; x_v^{(t-1)} = (x_{v1}^{(t-1)}, \dots, x_{vq}^{(t-1)}) \\ \dots \dots \dots \dots \dots \\ p_{n_{t-1}}^{(t-1)}; x_{n_{t-1}}^{(t-1)} = (x_{n_{t-1} 1}^{(t-1)}, \dots, x_{n_{t-1} q}^{(t-1)}) \end{array} \right\},$$

причем, если траектория  $x_u$  не принадлежит плану  $\xi^{(t-1)}$ , то  $u$ -я строчка выглядит так:  $\alpha_t; x_u = (x_{u1}, \dots, x_{uq})$ . Здесь  $\xi(x_j)$  — план, состоящий из одной траектории  $x_j$  с весом 1:

$$x_u = \arg \max_{x_j \in \tilde{X}^q, j \in 1:m_t^q} \varphi(x_j, \xi^{(t-1)});$$

$$x_v^{(t-1)} = \arg \min_{x_j^{(t-1)}, j \in 1:n_{t-1}} \varphi(x_j, \xi^{(t-1)}),$$

где  $\tilde{X}^q = \tilde{X} \times \tilde{X} \times \dots \times \tilde{X}$  ( $q$  раз) — множество всех возможных траекторий, состоящее из  $m_t^q$  элементов;  $\alpha_t = 2^{-h_t} \cdot 0.9 p_v^{(t-1)}$ ;  $h_t = \min \{0, 1, \dots, |D_\tau(\xi^{(t)})| < |D_\tau(\xi^{(t-1)})|\}$ ;  $\varphi(x_j, \xi) = \text{tr} \{F_j D(\xi) T^r D_\tau^{-1}(\xi) T D(\xi) F_j^r \Sigma_j^{-1}\}$ .

3. Пункт 2 повторяется при  $t := t + 1$  до тех пор, пока на  $t$ -м шаге не будет выполняться неравенство

$$\left| \max_{x_j, j \in 1:m_t^q} \varphi(x_j, \xi^{(t)}) - m_1 \right| \leq \mu,$$

где  $\mu$  — заданная точность вычислений. При выполнении данного неравенства вычисления прекращаются и принимается  $\xi^{(t)} := \xi^{(D)}$  —  $D$ -оптимальный непрерывный план. Для нахождения  $L$ -оптимального непрерывного плана  $\xi^{(L)}$  в алгоритм необходимо внести лишь следующие изменения:

$$h_t = \min \{0, 1, 2, \dots, | \text{tr} B D_\tau(\xi^{(t)}) < \text{tr} B D_\tau(\xi^{(t-1)}) \};$$

$$\varphi(x_j, \xi) = \text{tr} \{F_j D(\xi) T^r B T D(\xi) F_j^r \Sigma_j^{-1}\},$$

правило останова

$$\left| \max_{x_j, j \in 1:m_t^q} \varphi(x_j, \xi^{(t)}) - \text{tr} B D_\tau(\xi^{(t)}) \right| \leq \mu.$$

## Алгоритм II (оптимальные дискретные планы для моделей полного ранга)

1. Задается с помощью некоторого случайного механизма начальный дискретный и невырожденный план  $\xi_N^{(0)}$ , который по сравнению с планом  $\xi^{(0)}$  должен удовлетворять дополнительному условию  $p_j^{(0)} N = r_j^{(0)}$  — целые числа,  $j \in 1:n_0$ .

2. Составляется при  $t=1$  план

$$\xi_N^{(t)} = \xi_N^{(t-1)} + \alpha_t \xi(x_u) - \alpha_t \xi(x_v^{(t-1)}),$$

где

$$\alpha_t = h_t / N, \quad h_t = \arg \min_{h \in H} |D_\tau(\xi_N^{(t)})|;$$

$$H = \{h = 1, 2, \dots, |r_v^{(t-1)} - h > 0\}; \quad (u, v) = \arg \max_{i, i \in J_{t-1}} \Delta_{t-1}(x_i, x_i^{(t-1)}),$$

$$J_{t-1} = \{i \in 1:m_q^t, l \in 1:n_{t-1} | \Delta_{t-1}(x_i, x_i^{(t-1)}) > 0, r_i^{(t-1)} > 1\},$$

$$\Delta_{t-1}(x_i, x_i^{(t-1)}) = |D_\tau(\xi_N^{(t-1)})| - |D_\tau(\xi_N^{(t)})|.$$

3. Если  $J_{t-1}$  — непустое множество, то пункт 2 повторяется при  $t := t+1$ , а если  $J_{t-1}$  — пустое множество, то пункт 2 повторяется с другим начальным дискретным планом. Общее число  $K$  повторений итерационной процедуры задается. Из полученных  $K$  предельных планов выбирается наилучший по  $D$ -критерию, который и признается  $D$ -оптимальным дискретным планом  $\xi_N^{(D)}$ .

Для нахождения  $L$ -оптимального дискретного плана  $\xi_N^{(L)}$  в алгоритм II необходимо внести лишь следующие изменения:

$$h_t = \arg \min_{h \in H} \text{tr} BD_\tau(\xi_N^{(t)});$$

$$(u, v) = \arg \max_{i, l \in J_{t-1}} \delta_{t-1}(x_i, x_i^{(t-1)});$$

$$\delta_{t-1}(x_i, x_i^{(t-1)}) = \text{tr} BD_\tau(\xi_N^{(t-1)}) - \text{tr} BD_\tau(\xi_N^{(t)});$$

$$J_{t-1} = \{i \in 1:m_q^t, l \in 1:n_{t-1} | \delta_{t-1}(x_i, x_i^{(t-1)}) > 0, r_i^{(t-1)} > 1\}.$$

А л г о р и т м III (оптимальные непрерывные планы для моделей неполного ранга)

1. Вычисляются траектории планов экспериментов, допускающих оценку  $T\theta$  в соответствии с следующей процедурой:

а) задается начальное число траекторий в плане  $n_0$

$$n_0 \geq m_1/q > n_0 - 1;$$

б) генерируются сочетания из  $m_q^t$  элементов множества  $X^q$  по  $n_0$  элементов

$$\begin{matrix} x_1^{(1)}, & x_2^{(1)}, & \dots, & x_{n_0}^{(1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_1^{(z_0)}, & x_2^{(z_0)}, & \dots, & x_{n_0}^{(z_0)}, \end{matrix}$$

где  $z_0 = C_{m_q}^{n_0}$  — общее число таких сочетаний;

в) для каждого из  $z_0$  сочетаний проверяется выполнение неравенства (см. (4))

$$\text{tr} T(I_{m_2} - F^+F)T^T < \mu,$$

где матрицы  $F_1, \dots, F_{n_0}$ , образующие блоки в матрице  $F$ , вычисляются для  $i$ -го сочетания на траекториях  $x_1^{(i)}, \dots, x_{n_0}^{(i)}$ ;

г) если приведенное выше неравенство не выполняется ни для одного из  $z_0$  сочетаний, то полагается  $n_0 := n_0 + 1$  и пункты (б) и (в) повторяются;

д) процесс останавливается, если либо на  $t$ -м шаге хотя бы для одного сочетания траекторий удовлетворяется неравенство из пункта (в), либо это неравенство не выполняется и при  $n_t = n_{\max} = m_q^t$ ; в первом случае отобранные сочетания запоминаются, во втором случае делается вывод о невозможности одновременно удовлетворить исходным данным задачи и условию допустимости оценивания  $T\theta$ .

2. Задается начальный непрерывный план  $\xi^{(0)}$ , спектром которого служит одно из сочетаний траекторий, найденное в пункте 1:  $x_1^*, \dots, x_{n^*}^*$ , а веса наблюдений  $p_1^{(0)}, \dots, p_{n^*}^{(0)}$  реализуются с помощью некоторого случайного механизма.

3. Составляется при  $t = 1$  план

$$\xi^{(t)} = \xi^{(t-1)} + \alpha_t \xi(x_u^*) - \alpha_t \xi(x_v^*),$$

где

$$x_u^* = \arg \max_{x_j^*, j \in 1:n^*} \varphi(x_j, \xi^{(t-1)});$$

$$x_v^* = \arg \min_{x_j^*, j \in 1:n^*} \varphi(x_j, \xi^{(t-1)});$$

$\alpha_t, h_t$  вычисляются так же, как в пункте 2 алгоритма I,  $\varphi(x_j, \xi) = \text{tr} \{F_j M^+(\xi) T^T D_\tau^{-1}(\xi) T M^+(\xi) F_j^T \Sigma_j^{-1}\}$ .

4. Пункт 3 повторяется при  $t:=t+1$  до тех пор, пока на  $t$ -м шаге не будут выполняться неравенства

$$|\varphi(x_j^*, \xi^{(t)}) - m_1| \leq \mu, \quad j \in 1:n^*.$$

При выполнении указанных неравенств принимается  $\xi^{(t)} := \xi^{(D)}$ , если в пункте 1 не найдено других сочетаний траекторий, допускающих оценку  $T\theta$ . В противном случае вычисления по пунктам 2—4 проводятся для каждого из найденных сочетаний и из полученных предельных планов выбирается наилучший по критерию  $D$ -оптимальности. Для вычисления  $L$ -оптимальных весов наблюдений на выбранных траекториях  $x_1^*, \dots, x_{n^*}^*$  плана, допускающего оценку  $T\theta$ , в алгоритме III необходимо внести следующие изменения:  $\alpha_i$  вычисляются так же, как в пункте 2 алгоритма I;  $h_i$  и правило останова соответствуют случаю  $L$ -критерия алгоритма I;

$$\varphi(x_j, \xi) = \text{tr} \{F_j M^+(\xi) T^* B T M^+(\xi) F_j^* \Sigma_j^{-1}\}.$$

**А л г о р и т м IV (о п т и м а л ь н ы е д и с к р е т н ы е п л а н ы для моделей неполного ранга)**

1. Повторяется пункт 1 из алгоритма III.
2. Задается начальный дискретный план  $\xi_N^{(0)}$ , который по сравнению с планом  $\xi^{(0)}$  из алгоритма III удовлетворяет дополнительному условию  $p_j^{(0)} N = r_j^{(0)} -$  целые числа,  $j \in 1:n^*$ .
3. Составляется при  $t=1$  план

$$\xi_N^{(t)} = \xi_N^{(t-1)} + \alpha_t \xi(x_u^*) - \alpha_t \xi(x_v^*),$$

где

$$(x_u^*, x_v^*) = \arg \min_{i, l \in J_{t-1}} \Delta_{t-1}(x_i^*, x_l^*)$$

вычисляются аналогично пункту 2 алгоритма II.

4. Повторяется пункт 3 из алгоритма II.

Для нахождения  $L$ -оптимального дискретного плана  $\xi_N^{(L)}$  в алгоритме IV надо ввести точно такие же изменения, какие вводились с этой целью в алгоритм II.

**Вопросы применения.** Предложенные алгоритмы позволяют находить оптимальный режим дискретной развертки с учетом исходных данных задачи, к числу которых относятся следующие: число траекторий  $N$ ; число измерений на одной траектории  $q$ ; математическое описание (с точностью до конечного числа параметров) процесса выгорания пробы  $\eta(x, t, \theta)$ ; общее время анализа  $t_q$ ; количество изотопов в пробе  $m_1$ ; ковариационная матрица ошибок измерений  $\Sigma$ ; константы, характеризующие скорость выгорания изотопов различных масс в полиномиально-экспоненциальной модели  $u(x)$ .

Результатом работы алгоритма является оптимальный (в смысле  $D$ - или  $L$ -критерия) план эксперимента  $\xi^*$  и матрица

$$A = T(F^* P^{1/2} \Sigma^{-1} P^{1/2} F)^+ F^* P^{1/2} \Sigma^{-1} P^{1/2}$$

в линейном методе оценивания. Оптимальный план  $\xi^*$  задает режим дискретной развертки, т. е. моменты времени перехода с массы на массу и последовательность смены масс. Неравномерность выгорания изотопов разных масс и неравноточность измерений проявляются в характере траекторий, выбранных алгоритмом. Матрица  $A$  используется при вычислении вектора оценок  $\hat{t} = AY$ , где вектор  $Y$  получен в результате эксперимента, проведенного в соответствии с планом  $\xi^*$ . Элементами вектора  $\hat{t}$  размерности  $m_1 \times 1$  служат оценки для количеств  $m_1$  масс изотопов в исходной пробе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Б. Н., Галль Л. Н. — Науч. приборы, 1978, № 16, с. 40.
2. Соколов Б. Н. — Науч. приборы, 1979, № 21, с. 13.
3. Дубова И. С., Федоров В. В., Федорова Г. С. — В кн.: Регрессионные эксперименты. М., 1977, с. 30.
4. Математические методы планирования эксперимента. Под ред. В. В. Пененко. Новосибирск, 1981.