

УДК 519.242.5:621.384.8

Оптимальное управление изотопным масс-спектрометрическим анализом для прибора МИ-1332. Кобрин М.С., Разгуляев А.Н., Седунов Е.В., Соколов Б.Н., Цымберов М.Я., Яхно В.В. // Научное приборостроение. Приборы и средства автоматизации для научных исследований. Л.: Наука, 1987, с. 68-75.

Физически поставлена и математически сформулирована задача оптимизации режима дискретной развертки в масс-спектрометрическом анализе изотопного состава водорода на приборе МИ-1332 с целью повышения точности определения изотопного сдвига. Используемый для решения задачи математический аппарат основан на теории планирования регрессионных экспериментов в схемах переключения с дискретным временем. Предложен алгоритм расчета на ЭВМ оптимальных режимов развертки и описана методика проведения экспериментов с использованием банка оптимальных планов. Лит. - 6 назв., ил. - 3, табл. - 1.

М.С.Кобрин, А.Н.Разгуляев, Е.В.Седунов, Б.Н.Соколов, М.Я.Цымберов
(НТО АН СССР), В.В.Яхно (ЛГУ)

ОПТИМАЛЬНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ИЗОТОПНЫМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ АНАЛИЗОМ ДЛЯ ПРИБОРА МИ-1332

Масс-спектрометр МИ-1332 предназначен для определения изотопного состава водорода в природных образцах воды. Он применяется в геологии, гидрологии, гидрогеологии, а также для решения актуальных задач по охране окружающей среды. Проведение прецизионного изотопного анализа водорода в естественных водах серьезно усложняется малым содержанием дейтерия в воде и вторичными процессами в источнике ионов. Успешное преодоление этих трудностей в масс-спектрометре МИ-1332 связано не только с выбором схемных и конструктивных решений, но и наличием системы управления прибором на базе ЭМ "Электроника-60", которая обеспечивает автоматическое управление процессом ввода проб, измерением ионных токов, обработкой информации и рядом других операций [1].

Одним из путей повышения точности оценки изотопных отношений является оптимизация режима развертки и алгоритмов обработки результатов измерений. Традиционно в изотопных масс-спектрометрах последовательность измерений на различных массах и их длительность задаются оператором, который выбирает эти параметры из некоторых общих соображений о распространенности изотопов и на основании собственного опыта. В настоящей работе поставлена и решена задача нахождения оптимального режима проведения изотопного анализа состава водорода на приборе МИ-1332.

Физическая постановка задачи

В масс-спектрометре МИ-1332 используется анализатор со 180-градусным отклонением ионного пучка в поле постоянного магнита. Принципиальная схема анализатора представлена на рис.1. Используемый анализатор не обладает разрешающей способностью, необходимой для полного отделения ионов H_2^+ от ионов HD^+ , и вклад ионов H_2^+ , ограничивающий точность измерений при низкой концентрации дейтерия, устраняется аппаратно.

Во время измерений ионы непрерывно поступают на оба коллектора приемника ионов. Регистрация их осуществляется попеременным снятием отсчетов с каждого коллектора. Сначала снимаются отсчеты с одного коллектора в течение некоторого промежутка времени Δt , затем производится усреднение, полученное значение принимается за интенсивность ионного тока и приписывается данному промежутку измерений. Затем снимаются и усредняются отсчеты ионного тока в течение следующего промежутка времени Δt с этого же коллектора, либо происходит переключение на другой коллектор и т.д.

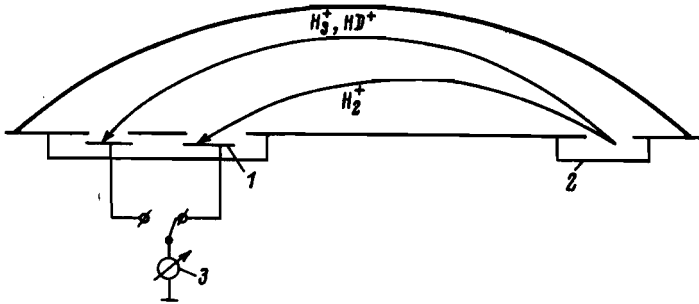


Рис.1. Принципиальная схема анализатора МИ-1332. 1 - коллектор ионов; 2 - источник ионов; 3 - электрометрический усилитель.

После измерения интенсивностей ионных токов $I_{H_2^+}$ и $I_{HD^+} + I_{H_3^+}$ пробы осуществляется удаление пробы из источника ионов за промежуток времени δt и напуск стандарта. По окончании регистрации ионных токов стандарта происходит смена стандарта на пробу, и процесс повторяется (рис.2).

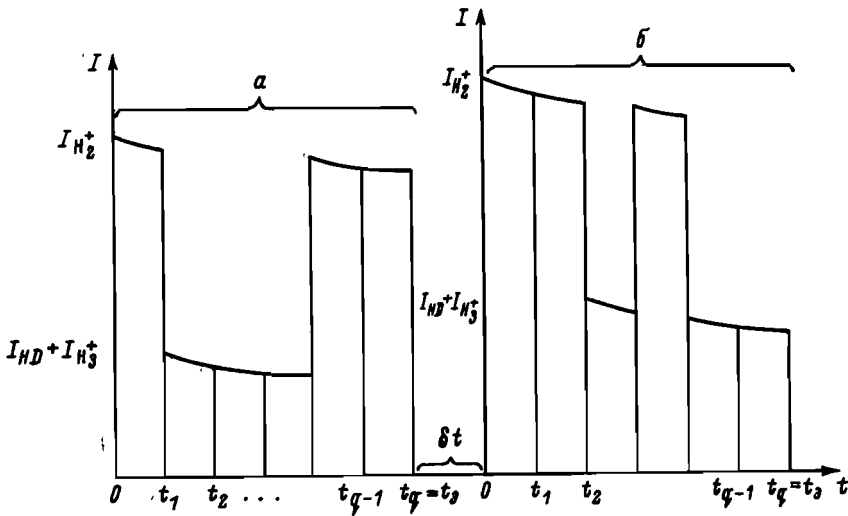


Рис.2. Схема регистрации ионных токов в приборе МИ-1332. а - проба; б - стандарт.

Результаты измерения изотопного состава водорода принято [2] выражать в виде относительной величины δ :

$$\delta = \frac{(I_{HD^+}/I_{H_2^+})_{пр} - (I_{HD^+}/I_{H_2^+})_{ст}}{(I_{HD^+}/I_{H_2^+})_{ст}} \cdot 100\% \quad (I)$$

представляющей собой относительную разность изотопного отношения исследуемой пары изотопов в пробе и в стандарте. Одной из причин, снижающих точность определения изотопного сдвига δ , является падение интенсивностей ионных токов во время

измерения за счет снижения давления пробы и стандарта (рис.2). С этой точки зрения можно выделить три различных условия проведения эксперимента.

1. Малое количество газа, возможность проведения только одного анализа (проба-стандарт), быстрое падение интенсивностей ионных токов, ограниченное время анализа, низкая точность результатов.

2. Количество пробы достаточно для многократной смены ее на стандарт в источнике ионов и проведения нескольких серий измерений с различным начальным значением $p \cdot V$, где p - давление, V - объем газа. Время анализа по сравнению с первым случаем значительно увеличено, что позволяет улучшить точность результатов.

3. Количество пробы достаточно для проведения нескольких воспроизводимых анализов, каждый из которых находится в условиях второго случая. Воспроизводимость анализов обеспечивается одинаковыми начальными значениями $p \cdot V$. Случайная ошибка измерений дополнительно снижается.

С учетом указанных конкретных условий работы на приборе ставится задача повышения точности определения δ за счет выбора режима анализов, т.е. длительности измерений ионных токов, соответствующих каждой массе, и их последовательности.

Математическая формулировка задачи

Формализуем общую постановку задачи в терминах теории планирования эксперимента. Будем считать, что в эксперименте за время от 0 до t_3 измеряется m_1 процессов, которые описываются функциями от времени $\eta_1(t, \theta_1), \dots, \eta_{m_1}(t, \theta_{m_1})$, известными с точностью до векторных параметров $\theta_1, \dots, \theta_{m_1}$ конечной размерности: $\theta_i = (\theta_{i1}, \dots, \theta_{m_2}^{(i)}, i)^T$. Процессы измеряются прибором, имеющим

одно измерительное устройство, снабженное переключателем (рис.3) с m_1 фиксированными положениями и q тактами продолжительностью Δt на интервале $[0, t_3]$. Моменты переключения - фиксированные и равно отстоящие точки на временной оси:

t_1, t_2, \dots, t_q , где $t_r = r \cdot \Delta t$, $r \in 1:q$. Очевидно, что $q \geq m_1$, иначе "лишние" каналы измерения следует исключить из рассмотрения.

Процесс регистрации, таким образом, описывается ступенчатой функцией $i(t)$, которую будем называть траекторией, со скачками при $t=0, t=t_1, \dots, t=t_q$.

Аналогично j -ая траектория будет характеризоваться набором целочисленных значений $i_{jr} := i_j(t_r)$, $r \in 1:q$, $i_{jr} \in \{1, 2, \dots, m_1\}$. Тогда под планом эксперимента ξ естественно понимать совокупность n ($n \leq N$) различных функций $i_j(t_r)$ и соответствующих им весов p_j ($p_j > 0, \sum_{j=1}^n p_j = 1$):

$$\xi = \{i_1(t_r), i_2(t_r), \dots, i_n(t_r); p_1, p_2, \dots, p_n\}, \quad (2)$$

где вес p_j определяет долю траекторий $i_j(t_r)$ в общем числе N (с учетом повторений) траекторий. Так определенный план ξ называется непрерывным (в отличие от дискретного плана ξ_N , когда $p_j N$ - целые числа, $j \in 1:n$).

Пусть результат измерения y_{jr} на j -ой траектории в r -ый момент времени представляется в виде:

$$y_{jr} = \eta_{i(jr)}(t_r, \theta_{i(jr)}) + \varepsilon_{jr}, \quad j \in 1:n, r \in 1:q, \quad (3)$$

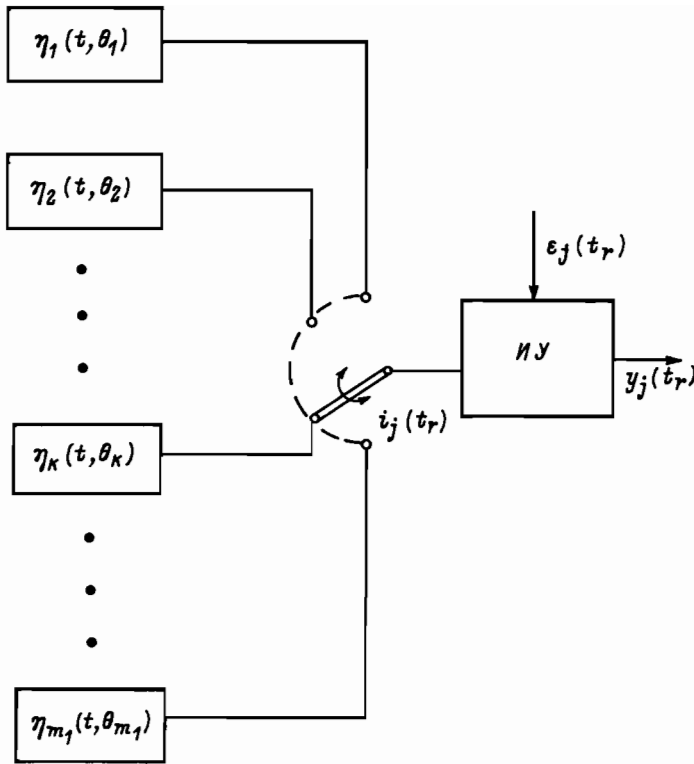


Рис.3. Схема управления процессом измерения на j -й траектории в интервале времени $[t_r - \Delta t, t_r]$, $i_j(t_r) = k$; ИУ - измерительное устройство.

где ε_{jr} - случайная ошибка измерения с нулевым математическим ожиданием $E\varepsilon_{jr} = 0$ и вторыми моментами, удовлетворяющими условию $E\varepsilon_{jr}\varepsilon_{j'r'} = \delta_{jj'}\sigma_{rr'}^{(j)}$, где $\delta_{jj'}$ - символ Кронекера, т.е. предполагается, что наблюдения, соответствующие различным траекториям, некоррелированы между собой. Ограничимся, далее, случаем линейной параметризации функций $\eta_i(t, \theta_i)$:

$$\eta_i(t, \theta_i) = \theta_i^T f_i(t), \quad (4)$$

где $\theta_i^T = (\theta_{i1}, \dots, \theta_{m_2^{(i)}})$, $f_i(t) = (f_{i1}(t), \dots, f_{m_2^{(i)}}(t))^T$,

$f_{\ell i}(t)$ - известные базисные функции, например $f_{\ell i}(t) = t^\ell$, $\ell \in 0: d_i$.

При этих предположениях задача наилучшего оценивания моделей $\eta_i(t, \theta_i)$ в заданный момент времени $t = \bar{t}$ сводится к наилучшему оцениванию векторной параметрической функции $\tau = T\theta$, где

$$T = \text{diag}(f_i^T(\bar{t}))_{i=1}^{m_1} \quad (5)$$

блочная-диагональная матрица размерности $m_1 \cdot m_2$ с блоками $f_i^T(\bar{t})$ размерности $1 \cdot m_2^{(i)}$ на главной диагонали, $m_2 = \sum_{i=1}^{m_1} m_2^{(i)}$, $\theta = (\theta_1^T, \dots, \theta_{m_1}^T)^T$ - полный вектор неизвестных параметров.

Как известно [3], наилучшей линейной несмещенной оценкой для τ служит

$$\hat{\tau} = A(\xi)Y, \quad (6)$$

где $A(\xi)$ - матрица размерности $m, \times nq$ вида

$$A(\xi) = T(F^T D^{-1}(Y) F)^+ F^T D^{-1}(Y),$$

где $F^T = (F_1^T; F_2^T; \dots; F_n^T)$ - матрица планирования с блоками

$$F_j = \left(\underbrace{0, 0, \dots, 0}_{m_2^{(j)} + \dots + m_2^{(j-1)}}, f_i(jr)(t_r), \underbrace{0, 0, \dots, 0}_{m_2^{(j+1)} + \dots + m_2^{(m)}} \right)_{r=1}^q$$

"+" - знак операции псевдообращения,

$D(Y)$ - нормированная на общее число наблюдений N ковариационная матрица вектора результатов измерений

$$Y = (y_{11}, \dots, y_{1q}, \dots, y_{n1}, \dots, y_{nq})^T, \quad D(Y) = \rho^{-1/2} \Sigma \rho^{-1/2},$$

ρ - блочно-диагональная матрица размерности $nq \times nq$ с блоками на главной диагонали $\rho_j = (\rho_{rs})_{r,s=1}^q, j \in 1:n,$

Σ - блочно-диагональная матрица размерности $nq \times nq$ с блоками на главной диагонали $\Sigma_j = (\sigma_{rs}^{(j)})_{r,s=1}^q$. Если предположить, что F имеет полный сточный ранг, то формула для матрицы $A(\xi)$ существенно упрощается: $A(\xi) = TF^+ = TF^T(FF^T)^{-1}$.

Качество оценки $\hat{\tau}$ характеризуется нормированной ковариационной матрицей

$$D_T(\xi) = ND(\hat{\tau}) = T(F^T D^{-1}(Y) F)^+ T^T. \quad (7)$$

Поэтому задача оптимизации эксперимента, проводимого по описанной выше схеме, формулируется так:

$$\xi^* = \text{Arg inf}_{\xi \in \Xi} \Phi[D_T(\xi)], \quad (8)$$

где Φ - некоторый заданный функционал от матрицы $D_T(\xi)$ вида (7), или иначе критерий оптимальности, Ξ - множество планов эксперимента, допускающих оценивание параметрической векторной функции $\tau = T\theta$, т.е. удовлетворяющих условию [3]: $TF^+F = T$.

Краткое описание методики управления экспериментом на приборе МИ-1332

Конкретизируем сформулированную в предыдущем пункте задачу применительно к оптимизации режима развертки в изотопном масс-спектрометрическом анализе. Пусть по схеме (3), (4), изложенной выше, измеряются интенсивности ионных токов m_1 изотопов, причем интерес представляют оценки $\hat{\tau}_1, \hat{\tau}_2, \dots, \hat{\tau}_{m_1}$ для интенсивностей $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{m_1}$ в заданный момент времени \bar{t} (в частности, $\bar{t} = 0$), где $\tau_i = \tau_i(\bar{t}, \theta_i) = \theta_i^T f_i(\bar{t}), i \in 1:m_1$. Другими словами, требуется оценить векторную параметрическую функцию $\tau = T\theta = (\tau_1, \dots, \tau_{m_1})^T$,

где матрица T имеет вид (5). Тогда задачу оптимального выбора режима развертки естественно сформулировать как задачу поиска плана эксперимента (2) в постановке (8). В качестве критерия оптимальности $\Phi [D_T(\xi)]$ можно выбрать, например, сумму дисперсий оценок $\hat{\tau}_i, i \in 1:m_1$, т.е., след матрицы $D_T(\xi): \text{tr} D_T(\xi)$, или обобщенную дисперсию вектора $\hat{\tau}$, т.е. определитель матрицы $D_T(\xi): \det D_T(\xi)$. После решения задачи (8) и проведения анализа по плану ξ^* оценка вектора интенсивностей τ находится по вектору результатов измерений $\hat{\tau}$ по формуле (6).

Однако как уже отмечалось, более важной для изотопного анализа задачей является задача повышения точности определения изотопных отношений (см., например, формулу (1) для изотопного сдвига δ). Покажем, как эту задачу можно свести к уже рассмотренной.

Обозначим изотопные отношения, приведенные к моменту времени \bar{t} через $\gamma_i = \tau_i / \tau_z, i \in 1:m_1, i \neq z, z$ - выбранный и зафиксированный номер изотопа. За оценку отношений γ_i примем $\hat{\gamma}_i = \hat{\tau}_i / \hat{\tau}_z$. Применяя разложения в ряды Тейлора в окрестности точки $\tau(\tau_1, \dots, \tau_{m_1})$ функций $\hat{\gamma}_\ell(\hat{\tau}_1, \dots, \hat{\tau}_{m_1}), \ell \in 1:m_1, \ell \neq z$ и ограничиваясь линейными членами, получим

$$\hat{\gamma}_\ell(\hat{\tau}_1, \dots, \hat{\tau}_{m_1}) \approx \gamma_\ell(\tau_1, \dots, \tau_{m_1}) + \sum_{i=1}^{m_1} \left(\frac{\partial \hat{\gamma}_\ell}{\partial \tau_i} \right)_{\tau} (\hat{\tau}_i - \tau_i), \quad \ell \in 1:m_1, \ell \neq z.$$

Отсюда для математических ожиданий и ковариаций оценок $\hat{\gamma}_\ell, \ell \in 1:m_1, \ell \neq z$ имеем приближенные равенства:

$$E \hat{\gamma}_\ell \approx \gamma_\ell,$$

$$\text{cov}(\hat{\gamma}_\ell, \hat{\gamma}_s) \approx \sum_{i,j=1}^{m_1} \left(\frac{\partial \hat{\gamma}_\ell}{\partial \tau_i} \right)_{\tau} \left(\frac{\partial \hat{\gamma}_s}{\partial \tau_j} \right)_{\tau} \text{cov}(\hat{\tau}_i, \hat{\tau}_j), \quad \ell, s \in 1:m_1.$$

Качество оценок $\hat{\gamma}_\ell, \ell \in 1:m_1, \ell \neq z$ характеризуется ковариационной матрицей $D(\hat{\gamma})$ вида

$$D(\hat{\gamma}) \approx \nabla D(\hat{\tau}) \nabla^T, \quad (9)$$

где ∇ - матрица размерности $(m_1-1) \times m_1$ с элементами $(\nabla)_\ell i = \frac{\partial \hat{\gamma}_\ell}{\partial \tau_i} \Big|_{\tau}$, $\ell \in 1:m_1-1, i \in 1:m_1$.

$\hat{\gamma}$ - оценка вектора $\gamma = (\gamma_1, \dots, \gamma_{z-1}, \gamma_{z+1}, \dots, \gamma_{m_1})^T$. Соотношение (9) сводит рассматриваемую задачу к задаче (8), но с заменой матрицы T на матрицу $T\gamma = \nabla D(\hat{\tau})$.

Особенность такой постановки состоит в том, что матрица $D(\hat{\gamma})$ и функционалы Φ от нее зависят от истинных значений изотопных отношений $\gamma_{\text{ист}}$, что позволяет в этом случае говорить лишь о поиске локально оптимальных планов при априори заданной оценке $\hat{\gamma}$ для вектора γ . Заметим, что для масс-спектрометра МИ 1332 задача существенно проще, чем в описанном общем случае, так как здесь $m_1 = 2$, и матрица $D(\hat{\gamma})$ размерности 1×1 представляет собой дисперсию оценки $\hat{\gamma}$, где $\gamma = \tau_1 / \tau_2$.

В общем случае алгоритм решения задачи (8) существенно зависит от множества \sum допустимых планов, которое, в свою очередь, определяется условиями проведения эксперимента. Так, если время анализа существенно ограничено малым количеством пробы, \sum - множество одотраекторных планов, допускающих оценку $T\theta$. Если условия менее жесткие, множество \sum состоит из n -траекторных ($n \leq N$)

дискретных планов ξ_N (N — сравнительно невелико). Наконец, при большом N задача поиска дискретного плана ξ_N может быть заменена на более простую задачу непрерывного планирования.

Важная особенность рассматриваемой постановки задачи состоит в том, что время в ней дискретно, и, как следствие, каждая траектория представляет собой точку конечного множества с числом элементов m_i^q . Конечное число траекторий позволяет вести поиск оптимального плана на конечном множестве возможных планов, число которых не более $\sum_{j=1}^{m_i^q} C_{m_i^q}^j = 2^{m_i^q} - 1$. Однако это число слишком большое даже для современных ЭМ, чтобы надеяться решить задачу выбора траекторий простым перебором. Правда, в практически важном случае, характерном именно для изотопного анализа на приборе МИ-1332, это вполне реально, например, при $n=1$, $m_1=2$, $q=10$ число планов оставляет только $m_1^q = 1024$. Для решения задачи в общем случае можно использовать специальные алгоритмы поиска (см., например, [4], [5]), программно реализованные на языке ПЛ-1 в ЭМ ЕС-1022 [6].

При внедрении этой методики в систему управления МИ 1332 необходимо было учитывать, что в процессе проведения анализа времени на расчет оптимального режима развертки, соответствующего конкретным условиям, нет. Поэтому был создан путем предварительных расчетов на ЭМ типа ЕС банк оптимальных планов для наиболее вероятных овокупуностей исходных данных, к числу которых относятся:

информация о поведении ошибки ε в эксперименте по схеме (3), в частности, отношения дисперсий результатов измерений ионных токов при фиксированном Δt в пробе и стандарте;

продолжительность эксперимента t_3 ;

продолжительность измерения пробы и стандарта в анализе $q \Delta t$;

время, затрачиваемое на смены пробы и стандарта в источнике ионов δT ;

вид (с точностью до линейно входящих параметров) моделей, описывающих изменения ионных токов во времени $\eta_i(t, \theta_i)$, $i=1,2$. Рассчитанные для набора конкретных условий оптимальные режимы измерений кодируются и заносятся в память ЭМ "Электроника-60" системы управления прибором. Кодирование для стандарта и пробы осуществляется следующим образом: $PR; r_1, r_2, \dots, r_l$, где $PR=0$, если измерения начинаются с ND^+ и 1, если с N_2^+ ; r_i — целые числа, показывающие в течение скольких квантов времени Δt надо измерять соответствующую массу ($\sum_{i=1}^l r_i = q$). Например, в случае, изображенном на рис. 2, режим измерения пробы в закодированном виде выглядит так: 1; 1; 3; 2. Кроме этой информации, в памяти системы управления содержатся матрицы $A_{пр}(\xi)$ и $A_{ст}(\xi)$ для обработки результатов измерений пробы и стандарта. Анализ на приборе МИ 1332 по данной методике начинается с ввода априорной информации в систему управления, а в случае отсутствия некоторых данных (например, характеристик ошибки ε) с проведения предварительного эксперимента с целью их получения. Затем на основании полной априорной информации осуществляется поиск оптимального режима (или близкого к нему) в банке оптимальных планов. Процесс измерений осуществляется в соответствии с выбранным режимом и контролируется системой управления прибором. Вектора результатов измерений $Y_{пр}$ и $Y_{ст}$, полученные при реализации заданных планов для пробы и стандарта, используются для вычисления линейных оценок $\hat{t}_{пр}$ и $\hat{t}_{ст}$.

Сравнительная оценка эффективности методики

В традиционно применяемой в масс-спектрометрическом изотопном анализе методике с целью снижения влияния падения интенсивности ионных токов на точность оп-

ределения изотопных отношений применяется на стадии обработки результатов аппроксимации кривых спада токов полиномами заданной степени. Принципиальное отличие описанной выше методики состоит в том, что оптимизация охватывает не только стадию обработки результатов, но и условия проведения самого эксперимента (режим развертки). Очевидно, что оценки кривых спада в предлагаемой методике оказываются в случае верной априорной информации заведомо не хуже, чем в традиционной, так как фиксированный режим измерений, заданный оператором, принадлежит множеству возможных траекторий, на котором производится оптимизация.

Пример. Пусть в принятых обозначениях

$$m_1 = 2, z = 2; q = 10, \Delta t = 1, \bar{t} = 0, h = 1, a_1 = a_2 = 2:$$

$$\eta_i(t, \theta_i) = \theta_{1i} + \theta_{2i}t + \theta_{3i}t^2; \sigma_{11} = 1, \sigma_{22} = 100, \sigma_{12} = \sigma_{21} = 0, \tilde{\gamma} = 0,01.$$

Для этого набора исходных данных в таблице приведены некоторые из возможных траекторий и соответствующие им характеристики.

№	У	$D(\hat{\tau}_1)$	$D(\hat{\tau}_2)$	$D(\hat{\gamma}) \cdot \tau_2^2$
1	2 2 1 2 2 1 2 2 1 2	1900	1,5	1900
2	1 2 1 2 1 2 1 2 1 2	2,115	182,2	2,123
3	1 1 2 1 2 1 1 2 1 1	1,498	3300	1,828
4	1 1 2 1 2 1 1 1 2 1	1,463	2584	1,721
5	1 1 2 1 1 2 1 1 2 1	1,5	1900	1,691

Оптимальному плану соответствует пятая строка, а в традиционной методике, как правило, используется режим, указанный во второй строке. Приведенные расчеты, в частности, показывают, что неудачный выбор режима оператором может существенно ухудшить точность определения изотопного отношения γ , а, следовательно, и изотопного сдвига δ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов И.А., Кобрин М.С.//Научные приборы СЭВ, 1985, № 36, С.3-16.
2. Есиков А.Д. Масс-спектрометрический анализ природных вод.-М.: Наука, 1980.
3. Рао С.Р. Линейные статистические методы и их применение. М.: Наука, 1968.
4. Седунов Е.В.//Научное приборостроение. Л.: Наука, 1983, С.25-30.
5. Седунов Е.В., Разгуляев А.Н.//Перспективные методы планирования и анализа эксперимента при исследовании случайных процессов и полей. Тез. докл. Всес. конф. ч.1, М.: МЭИ, 1982, С.187-189.
6. Излер М.Б., Разгуляев А.Н., Седунов Е.В., Яхно В.В.//Алгоритмы и программы, 1985, № 2, С.43-46.