

УДК 621.384.8

Обобщенная методика газового анализа остаточной атмосферы. Клейман В.Б., Тудер И.Д. // Научное приборостроение. Физика аналитических приборов. Л.: Наука, 1989. - С. 45-50.

Предлагается универсальная методика количественного анализа состава остаточной атмосферы высокого вакуума по данным масс-спектрометрии. Предлагаемая методика предназначена для использования в системах автоматизации приборов для научных исследований, а также в системах обработки масс-спектрометрических данных. Приводятся результаты испытаний программной реализации методики на ЭВМ.  
Лит. - 5 назв.

В.Б.Клейман, И.Д.Тудер (НТО АН СССР)

ОБОБЩЕННАЯ МЕТОДИКА ГАЗОВОГО АНАЛИЗА  
ОСТАТОЧНОЙ АТМОСФЕРЫ

В аналитическом приборостроении широко применяются системы, использующие тех-

нику высокого и сверхвысокого вакуума. В связи с этим важное значение приобретает задача анализа остаточной атмосферы в подобных системах. Для ее решения используются различные измерители масс-спектрометрического типа (масс-спектрометры). Особенность работы масс-спектрометров заключается в том, что исходные вещества, составляющие остаточную атмосферу, подвергаются предварительной ионизации, и измеренная величина соответствует числу образовавшихся ионов с определенным отношением  $M/q$ , где  $M$  — масса иона в единицах атомной массы,  $q$  — заряд иона в единицах заряда электрона [1]. При этом одно исходное вещество может образовывать несколько различных ионов, т.е. вносить вклад в несколько пиков масс-спектра. Основной вклад приходится на пик, соответствующий однократно ионизованной молекуле исходного вещества ( $q = 1$ ,  $M/q = M$ ), остальные пики соответствуют ионам, образованным путем многократной ионизации исходных молекул, а также вследствие диссоциации сложных молекул на более простые составляющие, которые также частично подвергаются дополнительной ионизации [2]. При этом различные вещества могут вносить вклады в одни и те же пики, например, основные вклады  $N_2$  и CO приходятся на пик с  $M/q = 28$ .

Задача газового анализа состоит в том, чтобы по имеющейся информации о пиках восстановить процентные соотношения всех или нескольких веществ, присутствующих в остаточной атмосфере.

Относительные вклады вещества в основной и сопутствующие пики не зависят от присутствия в анализируемой среде других компонентов и мало изменяются в зависимости от типа масс-спектрометра [1]. В литературе по вакуумной технике приведены значения относительных вкладов для группы веществ, которые могут присутствовать в остаточной атмосфере сверхвысокого вакуума [1, 2].

Величина (интенсивность) пика, пропорциональная числу зарегистрированных ионов с определенным отношением  $M/q$ , таким образом, определяется как

$$I_i = \sum_j P_{ij} X_j,$$

где  $I_i$  — интенсивность  $i$ -го пика;  $X_j$  — интенсивность основного пика  $j$ -го вещества;  $P_{ij}$  — вклад  $j$ -го вещества в  $i$ -й пик относительно основного вклада  $j$ -го вещества, т.е.  $P_{ij} = 1$ , если вклад является основным, причем  $0 < P_{ij} < 1$  в остальных случаях.

Количество исходного вещества  $Y_j$  связано с величиной вклада этого вещества в его основной пик  $X_j$  через коэффициенты относительной чувствительности, характеризующие неодинаковую способность масс-спектрометра к ионизации различных веществ и являющиеся табличными индивидуальными характеристиками данного типа масс-спектрометров [1, 2]. Коэффициенты относительной чувствительности  $R_j$ , как правило, определяются как

$$R_j = Y_j / X_j.$$

Таким образом, для решения задачи газового анализа необходимо решить систему линейных алгебраических уравнений вида

$$I_i = \sum_{j=1}^{n_0} P_{ij} X_j, \quad i = 1, \dots, m_0. \quad (1)$$

где  $m_0$  — полное число пиков в масс-спектре;  $n_0$  — полное число веществ в остаточной атмосфере, причем  $m_0 > n_0$ , откуда по найденным значениям  $X_j$  можно определить относительные количества веществ  $Y_j$  в процентах от суммарного количества

всех  $n_0$  веществ:

$$x_j = \frac{R_j X_j}{\sum_{j=1}^{n_0} R_j X_j} 100\%, \quad j=1, \dots, n_0. \quad (2)$$

Значения  $x_j$  есть конечный результат газового анализа.

Предлагаемые в литературе методы решения задачи газового анализа [1, 2] основаны на существенном упрощении системы уравнений (I) за счет пренебрежения значительным числом коэффициентов  $P_{ij}$  исходя из неких априорных представлений о составе остаточной атмосферы в конкретных условиях эксперимента. Это может дать удовлетворительные результаты только когда априорные представления близки к действительности. Кроме того, значительная часть исходной информации не учитывается вследствие упрощения системы (I), что в некоторых случаях, например, при неполной информации об интенсивностях требуемых пиков, не позволяет решить задачу.

В настоящей работе предлагается универсальный алгоритм газового анализа, использующий всю имеющуюся информацию и позволяющий при неполной информации о пиках найти процентные соотношения части веществ, присутствующих в остаточной атмосфере.

В общем случае система уравнений (I) принимает вид

$$I_i = \sum_{j=1}^n P_{ij} X_j, \quad i=1, \dots, m, \quad (3)$$

где  $n = n_0$ ,  $m \leq m_0$ , что отражает возможность неполноты информации о пиках.

Задачу газового анализа следует интерпретировать как задачу идентификации статического линейного объекта с неизвестными параметрами  $X_j$ ,  $j=1, \dots, n$  [3].

Перепишем (3) в виде

$$I = P \cdot X,$$

где

$$I = \begin{Bmatrix} I_1 \\ \dots \\ I_m \end{Bmatrix} \in R^m, \quad P = \begin{Bmatrix} P_{11} & \dots & P_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ P_{m1} & \dots & P_{mn} \end{Bmatrix} \in R^{m \times n}, \quad X = \begin{Bmatrix} X_1 \\ \dots \\ X_n \end{Bmatrix} \in R^n$$

Решение задачи идентификации проводится согласно методу наименьших квадратов.

Оценка вектора параметра  $X$  имеет вид

$$\hat{X} = (P^T P)^{-1} P^T I. \quad (4)$$

Такой способ позволяет учесть всю информацию, содержащуюся в масс-спектре, и обеспечивает максимальное правдоподобие результатов, т.е. минимум дисперсии ошибки [3].

Для того, чтобы формула (4) могла быть применена, необходимо и достаточно, чтобы выполнялось условие

$$\text{rank}(P) = n, \quad (5)$$

что обеспечивает невырожденность матрицы  $P^T P$ . Для этого необходимо, чтобы

$$m \geq n. \quad (6)$$

В данной задаче матрица  $P$  такова, что условия (5) и (6) практически эквивалентны.

Таким образом, при выполнении условия  $n_0 \leq m \leq m_0$  задача газового анализа решается согласно формуле (4) без дополнительных трудностей.

Сложности возникают, когда, например, требуется найти соотношения некоторых (менее  $n_0$ ) веществ и задаться интенсивности некоторых (менее  $n_0$ ) пиков, например,

тех, в которые искомые вещества вносят наиболее существенные вклады.

В подобных случаях появляется необходимость уменьшить число неизвестных веществ  $n$ , чтобы удовлетворить условиям (5) и (6) и воспользоваться формулой (4), т.е. выделить из системы уравнений (2) замкнутую полную подсистему. Структура же матрицы  $P$ , вообще говоря, этого не позволяет, так как в задаваемые пики вносят свои вклады остальные  $(n_0 - n)$  веществ, исключенные из рассмотрения. Однако эти вклады часто бывают заведомо незначительными, что позволяет, положив соответствующие элементы матрицы  $P$  равными нулю, сформировать такую подсистему.

Алгоритм, согласно которому производится упрощение матрицы  $P$ , основан на принципе маскирования. Вводятся в рассмотрение три маскирующие бинарные матрицы той же размерности, что и матрица  $P$ .

Исходя из физических соображений, задается экспертная маскирующая матрица  $E$ , логический смысл элементов которой  $E_{ij} = 0$ , если вкладом  $j$ -го вещества в  $i$ -й пик можно при необходимости пренебречь;  $E_{ij} = 1$ , если вкладом  $j$ -го вещества в  $i$ -й пик пренебрегать нельзя.

На основе исходной матрицы  $P$  и заданной информации о пиках формируется желаемая маскирующая матрица  $D$ , логический смысл элементов которой  $D_{ij} = 0$ , если вкладом  $j$ -го вещества в  $i$ -й пик желательно пренебречь;  $D_{ij} = 1$  в противном случае.

Она строится следующим образом. Сначала  $D_{ij} = 1$  при  $P_{ij} \neq 0$ ;  $D_{ij} = 0$  при  $P_{ij} = 0$ . Далее обнуляются все столбцы матрицы  $D$ , соответствующие тем веществам, основные вклады которых приходится на неизвестные пики, если эти вещества не заданы в качестве искомым. Эта процедура проводится из тех соображений, что поиск содержания какого-либо вещества без информации о его основном пике может привести к неточным результатам.

Логический смысл элементов третьей маскирующей матрицы  $W$ , называемой рабочей, таков:  $W_{ij} = 1$  означает, что вклад  $j$ -го вещества в  $i$ -й пик будет учтен при решении задачи газового анализа;  $W_{ij} = 0$  в противном случае.

Рабочая маскирующая матрица получается в результате логической операции или между элементами матриц  $E$  и  $D$ :

$$W_{ij} = E_{ij} \vee D_{ij}$$

Далее в матрице  $W$  обнуляются строки, соответствующие незадаанным пикам, а также пикам с заданной интенсивностью, равной нулю. В последнем случае можно, исходя из физических соображений, с уверенностью считать, что вещества, основной вклад которых приходится на такой пик, в анализируемой среде отсутствуют, их процентные содержания полагаются равными нулю, и столбцы матрицы  $W$ , соответствующие этим веществам, обнуляются.

Полученная таким образом матрица  $W$  позволяет произвести контроль выполнения условия (6). Здесь  $m$  — число ненулевых строк, а  $n$  — ненулевых столбцов матрицы  $W$ .

Если условие (6) не выполнено, следует либо задать дополнительную информацию о пиках, либо уменьшить число искомым веществ.

Если условие (6) выполнено, формируется система уравнений

$$\begin{aligned} I' &= P' X', \\ I' \in R^m, P' \in R^{m \times n}, X' \in R^n, \end{aligned} \quad (7)$$

где матрица  $P'$  получена путем поэлементного умножения матриц  $P$  и  $W$  и удаления из результирующей матрицы нулевых строк и столбцов, а вектор  $I'$  ( $X'$ ) формируется из исходного вектора  $I$  ( $X$ ) путем удаления элементов, соответствующих удаленным строкам (столбцам) матрицы  $P$ .

Полученная система уравнений (7) может быть решена согласно формуле (4), если для матрицы  $P$  выполняется условие (5).

Относительные количества искомым веществ  $\chi_j$  в процентах от суммарного количества всех  $n$  искомым веществ находятся по формуле (2), в которой  $n_0$  заменено на  $n$ .

Методика газового анализа реализована на ЭВМ. Был проведен численный эксперимент с целью выяснения, насколько стабильными являются результаты газового анализа при уменьшении числа задаваемых пиков.

Газовый анализ проводился по реальным спектрам, полученным с квадрупольного масс-спектрометра МС7303. Методика регистрации спектров и идентификации пиков изложена в работе [4].

Для определенного списка искомым веществ (менее  $n_0$ ) задавалось полное число пиков, затем их число последовательно уменьшалось. Результаты газового анализа нормировались на полученное процентное содержание гелия, которое заведомо не менялось при изменении числа задаваемых пиков. При вычислении относительной погрешности истинными считались результаты, полученные исходя из полной информации о пиках.

Численный эксперимент показал, что для веществ, в основной пик которых не вносят своего основного вклада другие вещества, относительная погрешность при уменьшении числа задаваемых пиков не превосходит 15 %.

Для двух веществ, вносящих основные вклады в один и тот же пик, погрешность определяется их соотношением в остаточной атмосфере. Если одно из веществ явно преобладает, то для него относительная погрешность является малой (не более 15 %), тогда как для второго вещества она может составить 100 %. В случае же, когда содержания обоих веществ сравнимы между собой, относительная погрешность для каждого из них достигает в отдельных случаях 50 %. При этом процентное соотношение всех искомым веществ (значения  $\chi_j$ ) меняется слабо, т.е. качественные результаты газового анализа сохраняются.

Необходимо также учитывать, что экспертная маскирующая матрица задавалась авторами такой, чтобы сделать возможным существенные упрощения исходной системы уравнений (1). При более жестком задании матрицы  $E$  погрешности практически исчезают (менее 1 %), однако резко возрастает минимальное число пиков, необходимое для газового анализа данного списка веществ. Оптимальное формирование экспертной маскирующей матрицы должно производиться с учетом конкретных требований к точности эксперимента.

Для предлагаемой в настоящей статье методики газового анализа не существует принципиальных ограничений на число задаваемых пиков и искомым веществ. Поэтому данная методика является универсальной не только для газового анализа остаточной атмосферы высокого вакуума. Ее можно применять и для газовых сред иной природы и иного состава при наличии справочной информации о вкладах в пики требуемых веществ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сверхвысокий вакуум в радиационно-физическом аппаратостроении/Под ред. Г.Л.Саксаганского. - М.: Атомиздат, 1976.
2. Вакуумная техника. Справочник. - М.: Машиностроение, 1985.
3. Рао С.Р. Линейные статистические методы и их применения. Пер.с англ./Под ред.В.В.Линника. - М.: Наука, 1968.

4. Межян Н.Н. и др. Система автоматизации квадрупольного масс-спектрометра в модуле роста пленок установки молекулярно-пучковой эпитаксии//Научное приборостроение. Методы и приборы биотехнологии. - Л.: Наука, 1988.

5. Бернارد Дж. Современная масс-спектрометрия. Пер.с англ./Под ред.В.Н.Кондратьева. - М.: Ин.лит.,1957.