

СИСТЕМА АВТОМАТИЗАЦИИ СНЯТИЯ И ОБРАБОТКИ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ

© 1997, Б.В.Бардин, В.Д.Белов, Н.В.Мамро

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 14.02.97

Описана система автоматизации снятия и обработки рентгеноэлектронных спектров, предназначенная для модернизации электронных спектрометров ЭС 2401, ЭС 3201, ЭС 2402, ЭС 2403 и др., которая также может применяться в разработках новых приборов. Система состоит из набора аппаратных и программных средств. Аппаратные средства выполнены в виде платы, устанавливаемой в слот шины ISA IBM-совместимого компьютера. На плате установлены схема управления электронными блоками энергоразвертки прибора и счетный канал регистрации спектрометрической информации. Максимальная частота входных импульсов канала регистрации — 100 МГц, емкость счетчика - 24 разряда, время накопления в точке — от 1 мкс до 4000 с. Программные средства составляют комплекс программ, предназначенных для автоматизации снятия спектра, его предварительной обработки, оценки и повышения разрешения, а также для создания выходного документа. Предварительная обработка обеспечивает устранение фона (кусочно-линейного и интегрированного), сглаживание, медианную и линейную фильтрацию, вычисление производных. Оценка и повышение разрешения производится модельной аппроксимацией (подгонкой) спектра функциями Шервуда по критерию наименьших квадратов и деконволюцией (устранением аппаратной функции) методом максимума правдоподобия.

Аналитические возможности рентгено-электронных спектрометров, работающих в настоящее время в лабораториях, могут быть существенно расширены, благодаря применению современных средств вычислительной техники. Настоящая работа проведена с целью создания удобного набора аппаратных и программных средств автоматизации регистрации и обработки спектроаналитической информации, который может применяться в разработках новых приборов, а также для модернизации существующего парка оборудования (электронные спектрометры ЭС 2401, ЭС 3201, ЭС 2402, ЭС 2403).

В состав системы входят следующие средства:

- аппаратный модуль управления и съема,
- программа снятия спектра,
- программа обработки спектра,
- программа повышения разрешения и оценки спектра,
- программа документирования.

Модуль управления и съема.

Модуль управления и съема (МУС) в общем случае предназначен для управления электронными блоками, задающими режим работы энергоанализатора, энергию пропускания энергоанализатора, режим торможения (ускорения) анализи-

руемых электронов до заданной энергии энергоанализатора, а также для съема информации с выходного счетного канала энергоанализатора. МУС состоит из счетчика событий (СчС), представленных электрическими импульсами с параметрами ЭСЛ-сигналов, и из параллельного регистрового канала обмена информацией с внешними устройствами (КОИ).

Параметры СчС:

- максимальная частота входных импульсов 100 МГц,
- емкость счетчика 24 бита,
- время счета от 1 мкс до 4000 с.

Параметры КОИ:

- разрядность данных 16 бит,
- максимальное число адресов 256,
- параметры сигналов ТТЛ.

Модуль устанавливается в слот шины ISA IBM-совместимого компьютера.

На рис.1 приведена функциональная схема модуля. В этой схеме узел интерфейса (INTF) является дешифратором команд с некоторыми дополнительными цепями. МУС обменивается данными с компьютером через приемопередающие вентили GT1. Обмен информацией с компьютером — байтовый, через порты ввода/вывода.

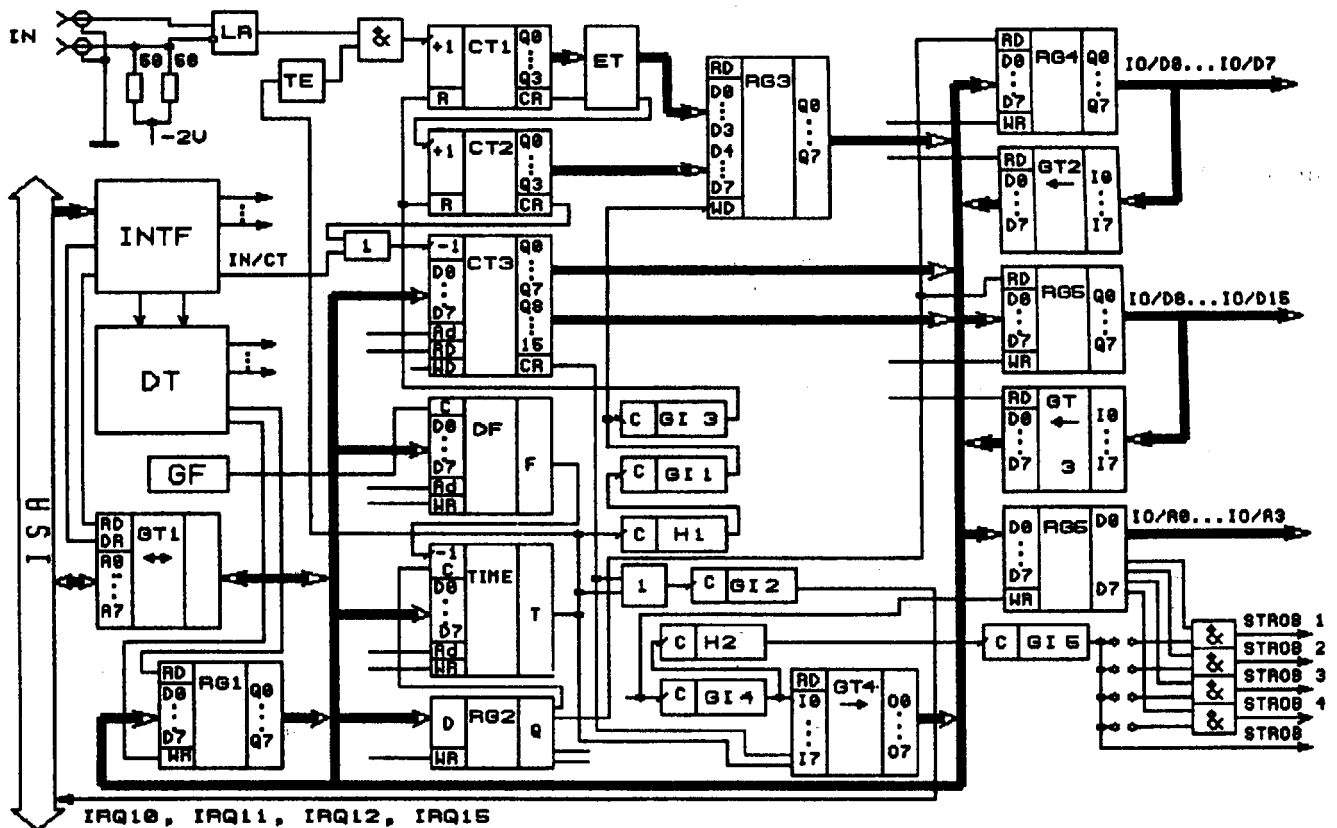


Рис. 1. Функциональная схема модуля управления и счема.

Накопление входной счетной информации производится в счетчике событий (СчС), состоящем из счетчиков СТ1, СТ2 и СТ3 (см. рис.1). СТ1 выполнен на элементах ЭСЛ-логики. ТЕ и ЕТ являются преобразователями уровней сигналов соответственно ТТЛ в ЭСЛ и ЭСЛ в ТТЛ. LR - приемник ЭСЛ-сигналов с линии. Остальная часть схемы модуля выполнена на элементной базе ТТЛ-логики. Время счета СчС задается таймером TIME, опорной частотой которого являются импульсы, поступающие с управляемого делителя частоты DF импульсов генератора GF (1 МГц). СТ3, TIME и DF реализованы на основе микросхемы таймера 580ВИ53. Особенностью этой микросхемы является то, что ее счетчики являются вычитающими. Поэтому перед началом счета производится программная установка в СТ3 максимального (требуемого) числа, а результат счета после его окончания определяется как разность этого числа и числа, оставшегося в счетчике. Второй особенностью микросхемы 580ВИ53 является то, что ее счетчик непосредственно недоступен для чтения. Читается в ней выходной

буферный регистр, информация в который переписывается из счетчика по счетным импульсам. В результате, если число подсчитываемых событий в данном цикле счета СчС мало - меньше 256, то до входа СТ3 не дойдет ни одного импульса, и по команде чтения будет прочитан результат предыдущего цикла счета. Для предотвращения этой ситуации после установки СТ3 (записи в него максимального числа) программно подается на его вход один импульс - сигнал IN/CT. При этом, поскольку информация в буферном регистре появляется с задержкой на один такт, то этот импульс не приведет к увеличению результата, получаемого по окончании счета.

Запуск цикла счета СчС производится записью 1 в один из битов статусного регистра RG2. Окончание цикла счета и ситуация переполнения СчС могут быть выявлены через прерывание компьютера (IRQ10, IRQ11, IRQ12 или IRQ15) или опросом состояния модуля через вентили GT4.

Цикл обмена микросхемы 580ВИ53 с центральным процессором достаточно длительный и может не уложиться в цикл обмена наиболее

скоростных моделей компьютеров даже при использовании сигнала готовности I/O CY RDY в шине ISA. Поэтому этот обмен производится через буферный регистр RG1. Информация, предназначенная для записи в 580BI53, программно записывается в RG1, а затем по сигналам схемы управления DT переписывается в 580BI53. Окончание этого цикла обмена определяется программой посредством опроса готовности через GT4. При чтении числа счетчика CT3 сначала подается команда переписи данных из 580BI53 в RG1, а затем, после восстановления готовности, программа считывает данные из RG1.

Данные, передаваемые во внешнее устройство через КОИ, записываются в регистры RG4, RG5. Регистр RG6 предназначен для выдачи адресной и управляющей информации. Данные из внешнего устройства или с регистров RG4, RG5 могут быть прочитаны через вентили GT2, GT3. Временные параметры цикла обмена через КОИ задаются одновибраторами GI4, GI5 и схемой задержки H2, и могут быть установлены непосредственно пользователем путем подбора соответствующих емкостей. Окончание цикла обмена КОИ определяется программой опросом готовности.

Программа снятия спектра.

Программа снятия спектра обеспечивает автоматизацию процесса снятия спектра, а также

процесса калибровки спектрометра.

Максимальный объем снимаемого спектра в одном эксперименте составляет 2000 точек, причем в пределах этого объема спектр может сниматься на 10 отдельных участках шкалы в режиме однократного или многократного сканирования. В процессе снятия спектра может производиться медианная фильтрация поступающих данных с целью устранения отдельных случайных выбросов.

Процесс снятия спектра отображается на дисплее компьютера и при необходимости может быть остановлен оператором в любой момент.

Вид экрана дисплея приведен на рис.2. Снятый спектр может быть записан в файл, либо сразу передан в программу обработки, программу оценки спектра либо на документирование.

Калибровка спектрометра производится посредством снятия участков спектров известных эталонных образцов. По отличию положения на энергетической шкале пиков этих спектров от стандартного значения производится корректировка шкалы спектрометра. Всего в процессе калибровки может быть использовано до 8 опорных пиков. Между опорными точками производится линейная интерполяция шкалы.

Кроме отмеченных задач, на данную программу возлагается задача проверки узлов прибора при его настройке и ремонте. В этом случае оператор задает коды или последовательности кодов, управляющие электронными

Снятие спектра и калибровка прибора

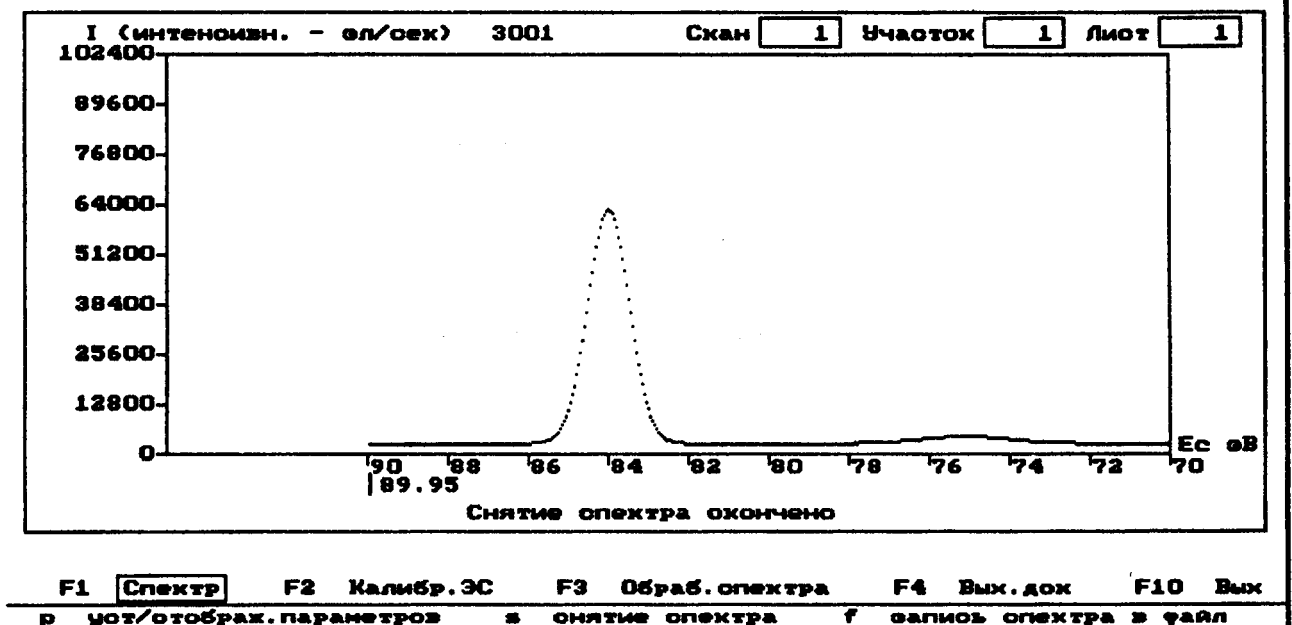


Рис.2. Отображение процесса снятия спектра.

блоками энергоанализатора, выходные напряжения которых могут быть проконтролированы стандартными измерительными приборами.

Программа обработки спектра.

Эта программа выполняет следующие операции над спектрами:

- устранение фона (базы),
- медианная фильтрация,
- сглаживание и линейная фильтрация,
- вычисление первой и второй производной,
- масштабирование и сдвиг,
- сложение, вычитание и умножение двух спектров.

Экран дисплея этой программы состоит из двух панелей (см. рис. 3). На верхней панели отображается подвергаемый обработке спектр, на нижней - результат обработки. Для двухоперандных операций на нижней панели сначала отображается второй операнд, который потом замещается результатом. Каждая из панелей имеет по два маркера, которые позволяют определять энергию и интенсивность каждой точки спектра, маркировать участки спектра, подвергаемые обработке, и др.

Устранение фона может быть произведено двумя способами. В соответствии с первым способом оператором строится базовая линия в виде ломаной кривой с числом участков до 256, после чего производится вычитание этой базы из спектра. При втором способе вычитаемый фон вычисляется по методу Ширли как нелинейный интегрированный фон [1].

Медианная фильтрация, предназначенная для устранения случайных выбросов, выполняется классическим методом с использованием стандартного алгоритма сортировки данных. Окно фильтра задается пользователем.

Сглаживание спектра применяется для снижения уровня шумов. В качестве основного метода сглаживания спектра использована его линейная фильтрация при помощи полиномиального фильтра Савицкого-Голея [2]. Реализовано 8 вариантов этого фильтра со следующими параметрами (окно фильтра/степень полинома): 5/2, 7/3, 9/3, 13/3, 17/3, 7/4, 9/4, 13/4. Кроме того, в программе реализован оптимальный частотный фильтр Винера [2]. Однако по поводу этого фильтра следует сделать несколько пояснений. Частотная характеристика такого фильтра для случая некоррелированных сигнала и шума, имеет вид

$$G(\omega) = \frac{\Phi_s(\omega)}{\Phi_s(\omega) + \Phi_N(\omega)} \quad (1)$$

где $\Phi_s(\omega)$ и $\Phi_N(\omega)$ — плотности соответственно сигнала и шума.

Основная проблема, связанная с реализацией фильтра Винера, заключается в необходимости знания $\Phi_s(\omega)$ (или $\Phi_N(\omega)$), тогда как известна (или может быть вычислена) только суммарная спектральная плотность сигнал+шум. Для решения этой задачи может быть использована обработка нескольких реализаций спектра [3], что, однако, не всегда возможно при исследовании быстро протекающих явлений на поверхности. Другие способы определения $\Phi_s(\omega)$ или $\Phi_N(\omega)$ дают не точные значения, а приближенные оценки. Например, использование для оценки $\Phi_N(\omega)$ равномерного, "свободного от сигнала" участка спектра [4], использование для оценки $\Phi_s(\omega)$ других аналогичных спектров [5] и др. Большинство из этих подходов являются слишком субъективными. В нашей работе для оценки $\Phi_s(\omega)$ использован исходный обрабатываемый спектр, сглаженный полиномиальным фильтром.

Вычисление производных спектра с целью предотвращения возрастания шумов производится на основе полиномиальной фильтрации так же, как и при сглаживании. Реализованы следующие варианты дифференцирующих фильтров: при вычислении 1-й производной — 5/2, 7/2, 9/2, 13/2, 17/2, 5/3, 7/4, 9/4, 13/4; для 2-й производной — 5/2, 7/3, 9/3, 13/3, 17/3. При помощи многократного применения операций дифференцирования могут быть получены производные любого порядка.

Если пользователя не удовлетворяют описанные варианты линейной обработки, он может реализовать любой свой линейный фильтр с размерами окна до 17 точек посредством введения необходимых коэффициентов фильтрующего полинома.

Масштабирование и сдвиг спектров могут производиться как по шкале энергии, так и по шкале интенсивности. Эти операции, а также математические операции (сложение, вычитание, умножение) могут понадобиться при ручной корректировке погрешностей, при формировании аппаратной функции прибора и др.

Программа может оперировать не только реальными спектрами из файлов, но также модельными спектрами, построенными на основе функции Шервуда, которая описывается ниже.

Программа повышения разрешения и оценки спектра.

Основным назначением программы является разделение наложившихся пиков посредством выполнения следующих главных задач:

— модельной аппроксимации (подгонки) спектра (fitting),

— деконволюции спектра или устранения аппаратной функции.

При модельной аппроксимации производится приближение в соответствии с критерием наименьших квадратов исследуемого спектра набором (суммой) математических функций, моделирующих пики спектра. В качестве моделирующей функции используется функция Шервуда, которая специально была разработана для моделирования пиков рентгеноэлектронного спектра [1]. Эта функция имеет вид:

$$Sh(x) = \begin{cases} I_p \cdot L(x) & x \leq E_p \\ I_p \cdot (L(x) + (1 - L(x)) \cdot T(x)) & x > E_p \end{cases} \quad (2)$$

$$L(x) = \frac{\exp[-y \cdot (1 - GL) \cdot \ln 2]}{1 + GL \cdot y}; \quad y = \frac{(x - E_p)^2}{(z \cdot dE)^2};$$

$$z = 0,999977 + 0,221962 \cdot GL - 0,383242 \cdot GL^2 + 0,415914 \cdot GL^3 - 0,467720 \cdot GL^4 + 0,305276 \cdot GL^5 - 0,092191 \cdot GL^6;$$

$$T(x) = Ch \cdot ECh + (1 - ECh) \exp(-Eh(x - E_p)).$$

Здесь x — текущая энергия связи,
 GL — отношение смешивания Гаусс/Лоренц
 (0 — чистый Гаусс, 1 — чистый Лоренц),
 E_p — позиция (энергия) пика (эВ),
 I_p — интенсивность пика (ед/сек),
 dE — ширина пика на полувысоте (эВ),
 Eh — скорость снижения экспоненциальной части “хвоста” (0...1),
 Ch — величина постоянной части “хвоста” (0...1),
 ECh — отношение смешивания экспоненциальной и постоянной части “хвоста” (0...1).

Решение этой задачи заключается в минимизации среднего квадрата ошибки в процессе варьирования параметров модельных пиков. При этом каждый пик описывается шестью параметрами — E_p , I_p , dE , Eh , Ch , ECh . Параметр GL берется общим для всего спектра. Всего в программе может быть использовано до 8 модельных пиков. При наличии достаточной априорной информации на параметры могут накладываться ограничения — параметры могут фиксироваться, а при описании дублетов могут фиксироваться соотношения параметров разных пиков. В качестве метода минимизации использован метод Левенберга-Маркардта [6]. На рис.4 приведен

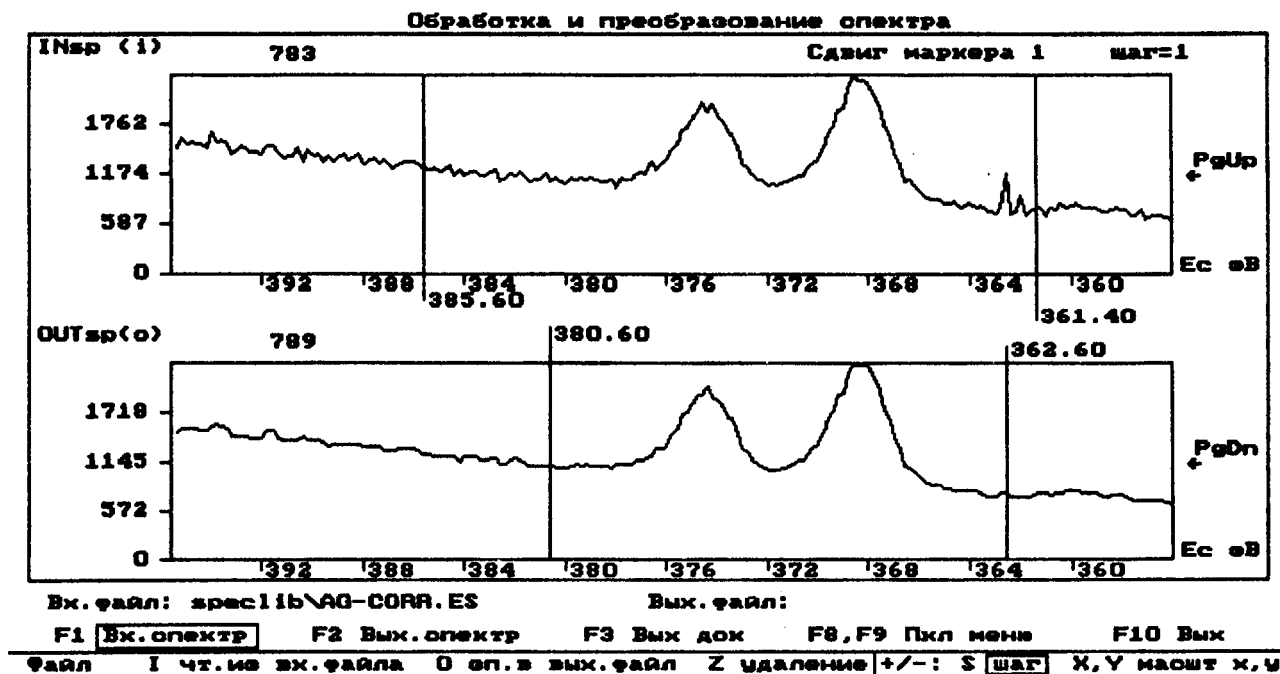


Рис.3. Отображение процесса обработки спектра.

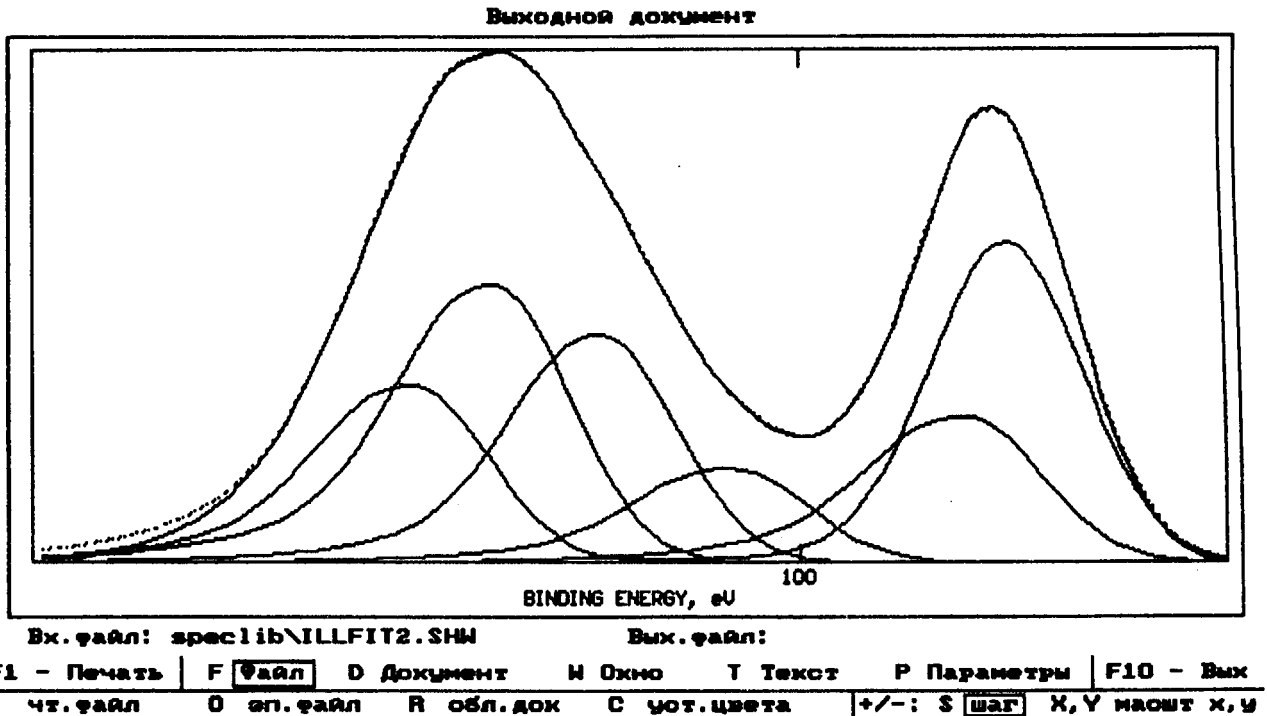


Рис.4. Отображение процесса модельной аппроксимации.

пример решения задачи модельной аппроксимации, где для расшифровки сложного сигнала, содержащего неразрешенные пики, использовано 6 модельных пиков в предположении, что они имеют одинаковую ширину на полувысоте.

В отношении рассмотренного метода модельной аппроксимации следует отметить, что применяемое разложение по модельным функциям является неортогональным и, следовательно, неоднозначным. Этот метод целесообразно применять, в основном, для количественных оценок спектра при наличии достаточной априорной информации.

Спектр $g(x)$, получаемый в результате эксперимента при отсутствии шумов является сверткой (конволюцией) "истинного" спектра $f(x)$ с аппаратной функцией прибора $h(x)$

$$g(x) = f(x) \otimes h(x), \quad (3)$$

Задача нахождения истинного спектра $f(x)$ по экспериментальным данным $g(x)$ и известной $h(x)$ называется задачей деконволюции. Решения этой задачи в программе реализовано двумя методами.

В соответствии с первым, традиционным методом — методом обратной частотной свертки — задача решается в Фурье-пространстве с последующим обратным преобразованием Фурье [5]

$$F(\omega) = \frac{G(\omega)}{H(\omega)} = \frac{G(\omega) \cdot H^*(\omega)}{|H(\omega)|^2} \quad (4)$$

где $F(\omega)$, $G(\omega)$, $H(\omega)$ — соответствующие Фурье-образы.

Решить задачу непосредственно в соответствии с выражением (4) реально не представляется возможным, во-первых, из-за практически всегда имеющих место сингулярностей $H(\omega)$ и, во-вторых, из-за того, что $g(x)$ имеет в своем составе не только сигнал, но и шум, который содержит компоненту белого шума. Поэтому для решения задачи обратной свертки использовано следующее выражение (5):

$$F(\omega) = V(\omega) \frac{G(\omega) \cdot H^*(\omega)}{|H(\omega)|^2 + \Delta} = \frac{|H(\omega/\alpha)|^2}{|H(0)|^2} \cdot \frac{G(\omega) \cdot H^*(\omega)}{|H(\omega)|^2 + \Delta}$$

Здесь Δ — параметр регуляризации, нейтрализующий сингулярности аппаратной функции. Обычно Δ можно взять достаточно малым — 10^{-10} - 10^{-18} , так что он не окажет заметного влияния на качество решения задачи. Фильтр $V(\omega)$ предназначен для снижения помех. Форма характеристики фильтра выбрана из следующих интуитивных соображений. Если в первом

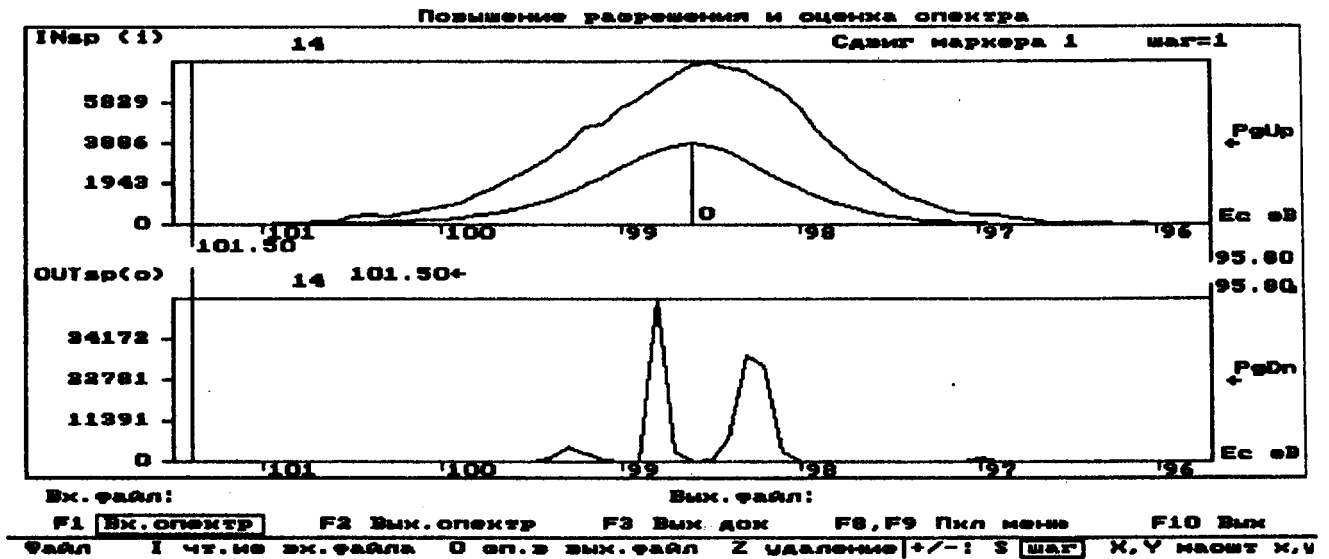


Рис.5. Отображение процесса деконволюции методом правдоподобия.

приближении принять, что исходный спектр $f(x)$ является набором δ -функций, т.е. имеет равномерный Фурье-спектр, а форма пиков $g(x)$ определяется только аппаратной функцией $h(x)$, тогда форма Фурье-спектров $G(\omega)$ и $H(\omega)$ будет (без учета шумов) одинаковой. Во всяком случае, Фурье-спектр $G(\omega)$ без учета шумов не может быть шире спектра $H(\omega)$. Поэтому при надлежащем выборе параметра α фильтр $V(\omega)$ в (5) будет снижать высокочастотные помехи и мало влиять на прохождение сигнала. Такой упрощенный подход здесь выбран для удобства работы, так как при этом требуется подбирать только один параметр — α .

В программе предусмотрена возможность выполнения нескольких итераций по приведенной выше схеме в соответствии с выражением:

$$f^{k+1} = f^k + C \cdot F^{-1} \left[V(\omega) \frac{H^*(\omega)}{|H(\omega)|^2 + \Delta} F(g - f^k) \right], \quad (6)$$

где k — номер итерации,

F и F^{-1} — прямое и обратное преобразование Фурье,

C — коэффициент итеративного процесса.

Описанный метод является линейным методом деконволюции. Имеется большое количество

модификаций этого метода [9]. Однако возможности улучшения разрешения электронного спектра этим методом невелики. Так в работе [9] утверждается, что практический предел повышения разрешения составляет 30%. В рассматриваемой программе он реализован для предварительной быстрой оценки спектра.

Второй метод деконволюции, реализованный в рассматриваемой программе, является нелинейным методом максимума правдоподобия, имеющим в своей основе итерационную процедуру М.З.Тараско [7]

$$f^{s+1} = f^s \sum_{i=1}^n \left(\frac{h_{ik} g_i}{\sum_{j=1}^n h_{ij} f_j^s} \right), \quad (7)$$

$k = 1, 2, \dots, n.$

Здесь: $g_i = g(x_i)$ — экспериментальные данные;

$i = 1, 2, \dots, n,$

$f_i = f(x_i)$ — искомый спектр,

$h_{ij} = h(x_i - x_j)$ — аппаратная функция,

s — номер итерации.

Все дискретные свертки процедуры (7) вычисляются с помощью алгоритма быстрого преобразования Фурье. Процесс завершается, когда изменение среднеквадратичной ошибки в последовательных итерациях не превышает 10^{-10} или при достижении числа итераций, равного

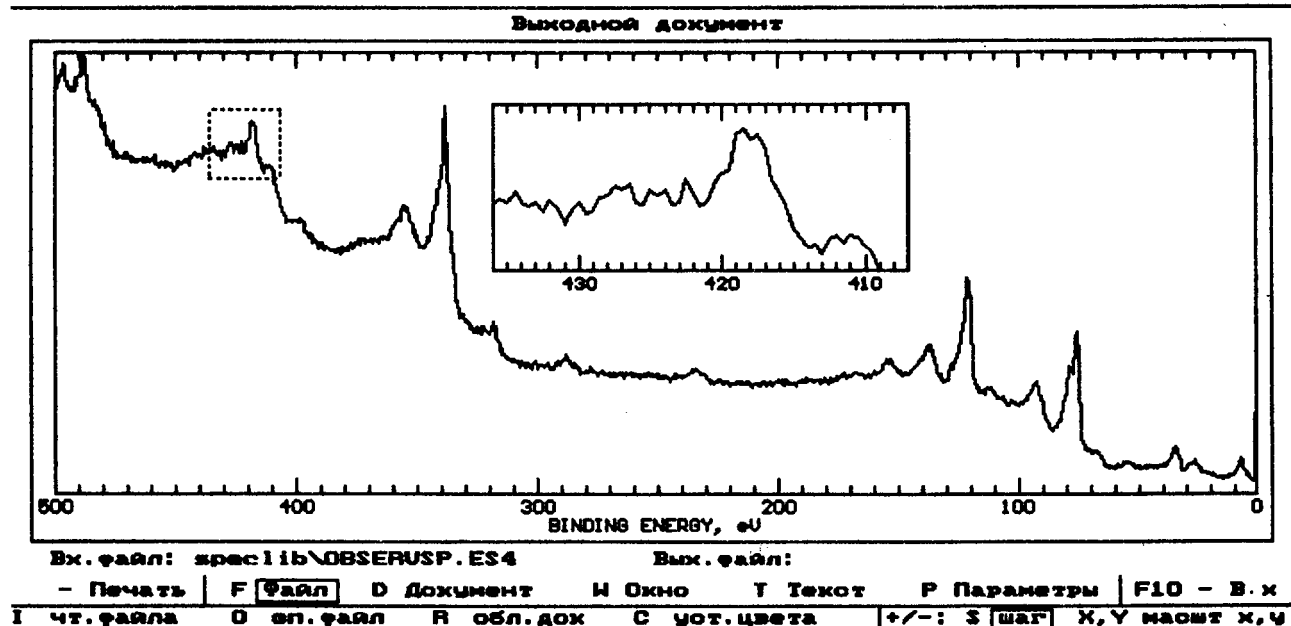


Рис. 6. Отображение выходного документа.

10000. Ход процесса отображается на экране дисплея и может быть прерван в любой момент либо, после его автоматического окончания, продолжен с уменьшением допустимой ошибки в 10 раз или с увеличением предельного числа итераций на 10000. Время выполнения 10000 итераций для массива из 512 точек на ЭВМ с процессором PENTIUM 133 составляет приблизительно 30 минут.

На рис.5 приведен пример деконволюции спектра методом максимума правдоподобия.

Программа документирования.

При помощи этой программы решаются следующие задачи:

- выделяется (вырезается) интересующий для документирования участок спектра из файла;
- производится удобная оцифровка шкалы энергии;
- при желании помещается на документе отдельное окно с выделенным участком документируемого спектра в увеличенном масштабе;
- наносятся надписи;
- выводятся на принтер график спектра и текстовый чек (см.рис.6).

Аппаратный модуль и программа снятия спектра в основном предназначены для модернизации спектрометров ЭС2401, ЭС3201, ЭС2402,

ЭС2403, однако они легко могут быть адаптированы для любого другого спектрометра.

Литература

1. Анализ поверхности методами ОЖЕ- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под ред. Д.Бриггса и М.П.Сиха. М., Мир, 1987.
2. Раев А.Н., Русаков О.В. Алгоритмы и математическое обеспечение для физических задач. Л., ФТИ, 1986, с.35.
3. Косарев К.Л., Пантос Е. ПТЭ, 1985, No 3, с.92.
4. Яковенко А.В. Сглаживание спектров с использованием информации о частотном составе шума. ПТЭ, 1991, No 5, с.91.
5. Применение цифровой обработки сигналов. Под ред. Э.Оппенгейма. М., Мир, 1980.
6. Ф.Гилл, У.Мюррей, М.Райт. Практическая оптимизация. М., Мир, 1985.
7. Тараско М.З. Об одном методе решения линейных систем со стохастическими матрицами. Препринт No156. Обнинск, ФЭИ, 1969.
8. Косарев Е.Л. О пределе сверхразрешения при восстановлении сигналов. Радиотехника и электроника, т.35, No1, 1990, с.68.
9. B.Chornic, R.Sopizet, C. Le Gressus. Deconvolution in electron spectroscopy revisited: computational aspects. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 42(1987) 329-350.

AN AUTOMATION SYSTEM FOR X-RAY PHOTOELECTRON SPECTRUM ACQUISITION AND PROCESSING

B.V.Bardin, V.D.Belov and N.V.Mamro

Institute for Analytical Instrumentation RAS, St.Petersburg

A system for automation of X-ray photoelectron spectrum acquisition and processing is described. It is designed to update the ЭС 2401, ЭС 3201, ЭС 2402, ЭС 2403 and other electron spectrometers and can be also used to develop new instruments. The system consists of a set of hardware and software tools. The hardware is made as a plug-in board inserted into the ISA bus slot of an IBM compatible computer. The board incorporates a control circuit for the instrument's energy scanning electronics and a count channel of the spectrometric data acquisition system. The maximum input pulse rate in the acquisition channel is 100 MHz, counter capacity is 24 bits, accumulation time per data point is 1 us to 4000 s. The software consists of a program package for automation of spectral data acquisition, reduction, evaluation, resolution enhancement and documentation.

The data reducing stage ensures background rejection (piecewise - linear and integrated), data smoothing, median and linear filtration, derivatives calculation. The evaluation and resolution enhancement are done by least-squares fitting with Sherwood functions and by deconvolution (elimination of the instrumental function) using the maximum likelihood technique.

ТИОЛДИСУЛЬФИДНЫЙ АНАЛИЗАТОР ТДА-01



ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИБОРА:

- Объем пробы крови, не более 0,2 мл
- Длительность анализа, не более 10 минут
- Погрешность определения ТДК, не более 5%
- Масса, не более 3 кг.

Анализатор предназначен для измерения Тиолдисульфидного коэффициента (ТДК) крови и других биологических тканей.

Величина ТДК позволяет оценить состояние неспецифической резистентности и адаптационных резервов организма, изменяющихся под влиянием химических, физических и других стрессорных факторов, поскольку все эти факторы активируют процессы свободнорадикального окисления в организме и служат причиной нарушений функционирования механизма антиоксидантной защиты, важным звеном которой является тиолдисульфидная система.

Прибор может использоваться:

1. - в реанимационных отделениях и отделениях интенсивной терапии для экспресс-получения объективной информации о состоянии пациента в процессе лечения.
2. - в клинических лабораторных исследованиях для оценки функционального состояния организма при заболеваниях неинфекционной и инфекционной природы;
3. - для донозологической диагностики заболеваний;
4. - для оценки терапевтической эффективности фармакологических препаратов антиокси-дантного и адаптогенного действия;
5. - для проведения экологических мониторинговых исследований, имеющих целью выявления признаков и определения интенсивности экологического воздействия;
6. - при анализе адаптогенных свойств растительных продуктов.

Прибор ТДА-01 аналогов в России и за рубежом не имеет.