

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 621.384.668.82-52

© В. В. Манойлов, М. М. Аракелянц, И. В. Чернышев

## ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА АРГОНА В АВТОМАТИЗИРОВАННОМ КОМПЛЕКСЕ НА БАЗЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА МИ-1201ИГ

Рассматривается структура и алгоритмы программного обеспечения масс-спектрометрического комплекса для датирования геологических образований аргоновыми методами на масс-спектрометре МИ-1201ИГ. Рассмотрены алгоритмы: измерения фоновых сигналов, отбраковки "выбросов", вычисления заданных оператором изотопных отношений после приведения измеренных интенсивностей ионных токов к моменту напуска исследуемого газа, вычисления средних отношений по рекуррентным формулам. С помощью масс-спектрометрического комплекса с данным программным обеспечением реализована возможность датирования молодых геологических образцов, для которых ранее применялся только углеродный метод.

### 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для расширения возможностей по датированию геологических образований К-AR и AR-AR методами, повышения надежности и удобства работы авторами статьи была разработана новая система автоматизированных измерений для серийного масс-спектрометра МИ-1201ИГ [1]. Целями настоящей статьи является показ основных функций и возможностей программного обеспечения этой системы. Основным требованием к программному обеспечению являлось снижение влияния различных факторов, искажающих величины определяемых изотопных отношений и рассчитанные по этим отношениям значения возраста геологических образований. К искажающим отношениям факторам относятся физические явления, происходящие в масс-спектрометре в процессе анализа изотопов аргона, проводимого по методике, много лет успешно применяемой в ИГЕМ РАН.

### 2. СТРУКТУРА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

Программное обеспечение состоит из следующих групп программ. Ввод параметров измерений. Калибровка преобразователя напряжения в частоту (ПНЧ). Измерение сигналов фона. Настройка на опорный пик. Измерение сигналов изотопов исследуемых газов. Отбраковка выпадающих ("ложных") измерений. Приведение измеренных значений интенсивностей ионных токов к моменту времени начала напуска и расчет отношений. Вычисление возраста геологических образований на основе измеренных изотопных отношений.

### 3. ИЗМЕРЕНИЕ ФОНОВЫХ СИГНАЛОВ

В экспериментах по датированию геологических образований аргоновыми методами используется статический режим масс-спектрометра. Для повышения точности определения изотопных отношений необходимо учитывать увеличение фоновых сигналов изотопов аргона, искажающих величины интенсивностей этих изотопов при измерениях исследуемого газа.

При закрытии вентиля откачки начинается увеличение ионных токов на массах изотопов аргона. Предполагается, что это увеличение происходит по линейному закону от времени  $t$ :

$$U_f(t) = B_f t + A_f \quad (1)$$

Вычисление коэффициентов  $B_f$  и  $A_f$  осуществляется методом наименьших квадратов. Значения переменной  $t$  (времени) вводится в программу из компьютерного счетчика времени, который запускается перед началом измерений первого пика. Каждому пику ставится в соответствие время, равное половине разности между временами конца и начала его измерений. Полученные значения коэффициентов присваиваются глобальным переменным и используются в последующих программах. После окончания измерений фоновых сигналов за заданное оператором время подается звуковой сигнал, сообщающий оператору о необходимости открытия вентиля напуска для проведения измерений исследуемого газа. Открытие вентиля напуска оператор фиксирует на компьютере нажатием определенной клавиши, при этом в компьютере определяется величина времени  $T_{\text{exp}}$ ,

отсчитанная от начала измерения первого пика в масс-спектре фонового сигнала.

#### 4. НАСТРОЙКА НА ОПОРНЫЙ ПИК

При проведении измерений фоновых сигналов возможно смещение магнитного поля в большую или меньшую сторону, что может привести к "непопаданию" на центры измеряемых пиков и увеличению погрешности определения изотопных отношений. Для того, чтобы возможное смещение магнитного поля не изменяло результаты вычисления изотопных отношений в комплекс программ введена процедура настройки на опорный пик. Масса опорного пика определяется оператором. Как правило, опорным пиком является пик с наибольшей амплитудой. Процедура настройки на опорный пик заключается в смещении магнитного поля на левую и правую половину пика, определении его ширины и перемещении затем магнитного поля на полуширину пика, который для симметричных пиков является центром.

#### 5. ИЗМЕРЕНИЕ СИГНАЛОВ ИЗОТОПОВ ИССЛЕДУЕМОГО ГАЗА

После настройки на опорный пик магнитное поле переводится на первую измеряемую массу и производится определение амплитуды пика, соответствующего этой массе. Затем производится переход на следующую массу, определяется ее амплитуда и т.д. до тех пор, пока не будет пройдено заданное количество разверток (сканов). По амплитудам пиков каждой массы из разных сканов определяются параметры изменения во времени. Параметр  $t$  — время — вводится в данные программы аналогично измерениям фоновых сигналов. Счетчик времени продолжает работу до тех пор, пока не будет сброшен следующим запуском программы измерения фоновых сигналов. Измеренные амплитуды и вычисленные параметры зависимости от времени присваиваются глобальным переменным.

#### 6. ОТБРАКОВКА ВЫПАДАЮЩИХ ("ЛОЖНЫХ") ИЗМЕРЕНИЙ

При вычислении коэффициентов  $A$  и  $B$  ( $A$  — смещение,  $B$  — угловой коэффициент) зависимости ионных токов от времени методом наименьших квадратов точность вычислений может существенно снизиться из-за наличия в исходных данных, так называемых, "ложных" измерений. Причинами таких "ложных" измерений могут быть: неточность попадания на пик при управлении магнитным полем, кратковременные изменения

параметров настройки ионно-оптической системы, электромагнитные наводки, изменения питающего напряжения переменного тока и др. Для борьбы с таким явлением разработаны два алгоритма:

1 — алгоритм с поочередным исключением измерений и

2 — алгоритм на основе метода квадрата минимального медианного остатка.

##### 6.1. Алгоритм с поочередным исключением измерений

Из выборки, содержащей исходные результаты измерений, поочередно исключаются по одному, а затем по два измерения. При исключении двух измерений перебираются все комбинации пар. По оставшимся измерениям находятся методом наименьших квадратов коэффициенты  $A$  и  $B$ . По полученным массивам коэффициентов строятся линии регрессии и выбирается такая пара коэффициентов, которая дает наименьшую сумму квадратов отклонений  $S$ . По полученной  $S$  для каждого исходного данного вычисляется значение его среднего квадратичного отклонения от линии регрессии. В случае превышения отклонением значения  $3S/(N-1)$ , где  $N$  — объем выборки, данное измерение заменяется значением, "лежащим" на линии регрессии. После этого по полученным новым данным вычисляются коэффициенты  $A$  и  $B$ .

##### 6.2. Алгоритм на основе метода квадрата минимального медианного остатка

Мы полагаем, что измерения являются линейной регрессией:

$$y(t_i) = A + Bt_i + W(t_i), \quad (i = 1 \dots n),$$

где  $W(t_i)$  — напряжение шума. Для того, чтобы использовать метод квадрата минимального медианного остатка [2] предлагается рассматривать преобразованные измерения:  $z(t_i) = y(t_i) - Bt_i$ .

При определении параметра  $B$  используем медианную оценку производной наших измерений:  $y'(t_i)$ , т.е:

$$B = \text{med} \frac{y(t_{i+1}) - y(t_{i-1}))}{t_{i+1} - t_{i-1}}.$$

В дальнейшем выполняются операции по схеме оценки методом квадрата минимального медианного остатка для переменной:

$$z(t_i) = y(t_m) - B(t_i - t_m),$$

где  $y(t_m) = \text{med}(y(t_i))$ .

1. Строим вариационный ряд:

$z(t_1) < z(t_2) < \dots < z(t_k) < \dots < z(t_{2k+1})$ ;  $n = 2k + 1$ .

2. Образует следующие  $k$  разностей:

$$\Delta_1 = z(t_{k+2}) - z(t_1);$$

$$\Delta_2 = z(t_{k+3}) - z(t_2);$$

⋮

$$\Delta_k = z(t_{2k+1}) - z(t_k).$$

3. Находим минимальную разность:

$$\Delta_{ih0} < \Delta_{ih} \dots < \Delta_i.$$

4. Находим оценку  $\hat{A}$  параметра  $A$

$$\hat{A} = \frac{z(t_{ih0+k+1}) + z(t_{ih0})}{2}.$$

5. Находим дисперсию шума измерений через медианное отклонение  $\sigma^2 = [\hat{A} - z(t_{ih0})]^2$  и среднее квадратичное отклонение:  $\delta = 1,4835\sqrt{\sigma^2}$ . Вычисляем абсолютные величины остатков:  $r(i) = |z(t_i) - \hat{A}|$  и проводим отбраковку "подозрительных" измерений. Если  $\frac{r(i)}{\delta} > 3$ , то  $i$ -отсчет — «подозрительный». Этот отсчет заменяется отсчетом, «лежащим» на линии регрессии для данного времени измерения. Полученный ряд измерений  $y(t_j)$ , обрабатываем по схеме наименьших квадратов:  $\sum_i (z(t_i) - A - Bt_i) \rightarrow \min$ .

7. Находим новые оценки параметров  $A$  и  $B$  и окончательную оценку дисперсии.

Проверка данного алгоритма на моделях и на реальных данных показала его работоспособность при относительном количестве "ложных" измерений до 40 %.

### 7. Приведение измеренных значений к моменту времени начала напуска и расчет отношений

Для вычисления заданных оператором отношений измеряемых интенсивностей ионных токов изотопов аргона необходимо учитывать следующие факторы: влияние увеличения интенсивностей пиков фоновых газов, измеряемых на тех же массах, что и исследуемые газовые смеси, изменение во времени интенсивностей пиков изотопов аргона, исследуемых газов. Учет этих факторов осуществляется следующим образом: глобальной переменной  $T_{\text{exp}}$  присваивается значение счетчика времени в момент открытия вентиля напуска (нажатие клавиши для прекращения действия звуко-

вого сигнала сразу после открытия вентиля); по коэффициентам  $A_f$  и  $B_f$ , вычисленным в программе измерения сигналов фона, определяется значение  $I_f = B_f T_{\text{exp}} + A_f$ . По коэффициентам  $B$  и  $A$ , вычисленных в программе измерения сигналов изотопов исследуемых газов методом наименьших квадратов, определяется значение  $I_r = B T_{\text{exp}} + A$ , затем вычисляется значение  $I_p = I_r - I_f$ . Значения  $I_p$  для каждого пика присваиваются глобальным переменным соответствующими индексами, которые используются в программе расчета отношений. Расчет отношений производится в соответствии с задаваемыми оператором массами пиков.

### 8. Вычисления отношений и расчет погрешностей

Вычисление  $i$ -го отношения производится по формуле:  $R_i = \frac{I_{p_k}}{I_{p_j}}$ , где  $I_{p_k}$  с индексами  $k$  и  $j$  соответствует значениям интенсивностей  $k$  и  $j$  пиков в масс-спектре. При вычислении среднеквадратического отклонения  $S(R_i)$  полагаем, что  $R_i$  является результатом нелинейных косвенных измерений и отсутствует корреляционная зависимость между погрешностями оценок  $I_{p_k}$  и  $I_{p_j}$ , поэтому справедлива следующая формула [3]:

$$S(R_i) = \sqrt{W^2 S_1^2 + W_1^2 S_2^2}, \quad (3)$$

где  $S_1$  и  $S_2$  — среднеквадратические отклонения оценок интенсивностей ионных токов, соответственно,  $k$  и  $j$  пиков, а  $W_1$  и  $W_2$ , так называемые, коэффициенты влияния [3], которые являются частными производными  $R_i$ , соответственно, по

$I_{p_k}$  и  $I_{p_j}$ . Таким образом:  $W_1 = \frac{1}{I_{p_j}}$ , а  $W_2 = \frac{I_{p_k}}{I_{p_j}^2}$ .

При определении  $S_1$  и  $S_2$  учитываются погрешности прямых измерений ионных токов, а также погрешности вычислений, связанных с приведением измеренных интенсивностей исследуемых газов и фона к моменту времени открытия вентиля напуска. Кроме того, учитываются погрешности "прогноза", т.е. экстраполяции вперед (для фона) и назад (для исследуемого газа).

### 9. Вычисление отношений и их средних квадратичных отклонений по рекуррентным формулам

В некоторых экспериментах по определению отношений ионных токов имеется необходимость

в определении средних значений отношений по результатам серии из нескольких измерений одной и той же пробы. Средние значения и среднеквадратичные отклонения вычисляются по рекуррентным формулам. Рекуррентные вычисления введены для того, чтобы на дисковой памяти компьютера хранить только средние значения, а не хранить результаты измерений всех измерений в серии.

Среднее значение  $R_n$  по серии из  $n$  измерений вычисляется по формуле:

$$R_n = \frac{(n-1)R_{n-1} + X_n}{n}, \quad (4)$$

где  $R_{n-1}$  — среднее значение, полученное по серии из  $n-1$  измерений,  $X_n$  — значение отношения, полученное в  $n$ -измерении серии.

Среднее квадратичное отклонение вычисляется по формуле:

$$S_n = \frac{\sqrt{(n-2)S_{n-1}^2 + (X_n - R_n)^2}}{\sqrt{n-1}}, \quad (5)$$

где  $S_n$  и  $S_{n-1}$  значения средних квадратичных отклонений, полученных, соответственно, после  $n$  и  $n-1$  измерений.

Вычисления по формулам (4) и (5) при очередном измерении производят уточнение оценок среднего значения и средних квадратичных отклонений.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Снижение влияния изменения фоновых сигналов, нестабильности магнитного поля, отбраковка «выбросов», удачное применение различных рекуррентных процедур в определении величин изотопных отношений и их погрешностей, программное внедрение успешного многолетнего методиче-

ского опыта ИГЕМ в датировании геологических образований аргоновыми методами позволило получить новые результаты в области изотопной геохронологии на масс-спектрометре МИ-1201ИГ. Рассмотренное программное обеспечение на базе автоматизированного комплекса для масс-спектрометра МИ-1201ИГ позволило впервые в России с помощью аргонового метода аналитически надежно датировать новейшие магматические образования от 10000 до 500000 лет практически сразу после окончания измерений интенсивностей ионных токов. Результаты датирования различных геологических образований в автоматизированном комплексе с помощью данного программного обеспечения докладывались на XV-ом симпозиуме по геохимии изотопов им. ак. А.П. Виноградова и опубликованы в его трудах [1]. Данный комплекс может служить основой для автоматизации масс-спектрометрических изотопных измерений на масс-спектрометрах других типов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Труды XV симпозиума по геохимии изотопов им. ак. А.П. Виноградова, 24–27 ноября 1998, Москва. 442 с.
2. *Rousseuw P.J.* // *J. of American Statistical Ass.* Dec. 1984. V. 79, № 388. P. 50–61.
3. *Рабинович С.Г.* Погрешности измерений. Л.: Энергия, 1978. 262 с.

*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (В.В. Манойлов)*

*Институт геологии рудных месторождений РАН, Москва (М.М. Аракеянти, И.В. Чернышев).*

Материал поступил в редакцию 29.03.1999.

## SOFTWARE TO ASSESS THE ISOTOPIC COMPOSITION OF ARGON IN AN AUTOMATED SYSTEM BUILT AROUND THE MASS SPECTROMETER МИ-1201ИГ

V. V. Manoilov\*, M. M. Arakelyants\*\*, I. V. Chernyshev\*\*

\* *Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

\*\* *Institute of Geology of Ore Deposits RAS, Moscow*

Special-purpose software for the Ar method of dating geological samples is developed for the mass spectrometer МИ1201-ИГ. The algorithms for on-line processing mass spectrometer data are discussed. The algorithms for linear extrapolation of the data to correct for increasing background signals and for decreasing signals of gases studied can help to estimate exact isotope ratios. The algorithms for screening off outliers of ion current make possible exact estimates of measured ion currents even with 40% of outliers. The mass spectrometric system with this special-purpose software has extended the capabilities of Ar methods to analyze young geological samples where earlier only the carbon method was used.