

УДК 621.384.8

© В. М. Шубин, В. В. Манойлов, А. А. Стародубцев, И. В. Ширшова, В. Д. Болотников

## ИЗМЕРИТЕЛЬНО-ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОЦЕНКИ АТОМНЫХ ДОЛЕЙ ИЗОТОПОВ МЕТАЛЛОВ НА ТВЕРДОФАЗНОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ МИ1201 С НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗВЕРТКОЙ

Рассмотрены аппаратное, алгоритмическое и программное обеспечение автоматизированной системы сбора, обработки и представления масс-спектрометрических данных, используемых в технологическом цикле производства и контроля продукта на промышленном предприятии. Аппаратное обеспечение построено на основе серийного 24-разрядного аналого-цифрового преобразователя и устройства управления магнитным полем, имеющих гальваническую развязку. В алгоритмическом и программном обеспечении реализованы отраслевые методики масс-спектрометрических измерений и алгоритмы, предложенные авторами по обнаружению масс-спектрометрических пиков и корректировке погрешностей измерений из-за недостаточного разрешения.

### ВВЕДЕНИЕ

В ряде промышленных отраслей в настоящее время применяются масс-спектрометры МИ1201 в технологическом цикле для контроля продукта в газовой и твердой фазе. Большинство таких масс-спектрометров имеют в своем составе морально и физически устаревшие измерительно-вычислительные системы. Основными целями настоящей работы являлись повышение точности, надежности и производительности измерений за счет введения измерительных и вычислительных устройств нового поколения, совершенствования алгоритмов измерения и обработки данных, внедрения новых компьютерных технологий по представлению и хранению данных.

### АППАРАТНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Аппаратное обеспечение системы состоит из следующих частей: серийно выпускаемого устройства ЛА-24И для измерения сигналов электрометрических усилителей масс-спектрометра, устройства ввода-вывода для управления разверткой масс-спектрометра, инструментального усилителя. Устройство ЛА-24И содержит 24-разрядный аналого-цифровой преобразователь, микропроцессор, аналоговые фильтры. Устройство вставляется в стандартный ISA слот компьютера. При измерениях с частотой квантования аналогового сигнала 10 Гц и более погрешность измерений устройства ЛА-24И не превышает 0,0025 %. Устройство ввода-вывода с помощью программы компьютера формирует сигнал «Сброс развертки», необходимый для управления работы в заданном диапазоне массовых чисел в режиме непрерывной развертки

по магнитному полю. Инструментальный усилитель необходим для согласования выходного напряжения электрометрического усилителя (–10–0 В) с требуемым аналого-цифровым преобразователем входным уровнем напряжения (0–2,5 В). Устройство ввода-вывода и устройство ЛА-24И имеют соответствующие гальванические развязки, необходимые для изоляции цепей компьютера от измерительных и управляющих устройств масс-спектрометра. Структурная схема аппаратного обеспечения системы представлена на рис. 1.

### ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ СИСТЕМЫ

Программное обеспечение системы состоит из следующих групп программ: группа программ «Настройка», группа программ «Измерения и обработка», группа программ «Тесты», группа программ «Меню».

Группа программ «Настройка» позволяет с помощью регуляторов ионно-оптической системы (ИОС) и источника ионов с термической ионизацией добиться максимальных значений пиков ионного тока и максимально возможного значения разрешающей способности масс-спектрометра. Кроме того, программы этой группы позволяют оценить истинное значение разрешающей способности и уровня флуктуаций ионного тока. Группа программ «Настройка» состоит из двух частей: подгруппа программ «Сканирование» и подгруппа программ «Оценка разрешения и флуктуаций». Подгруппа программ «Сканирование» выполняет многократное периодическое сканирование масс-спектра в заданном оператором диапазоне массовых чисел, измерение и отображение на экране дисплея значений ионного тока в виде таблицы,

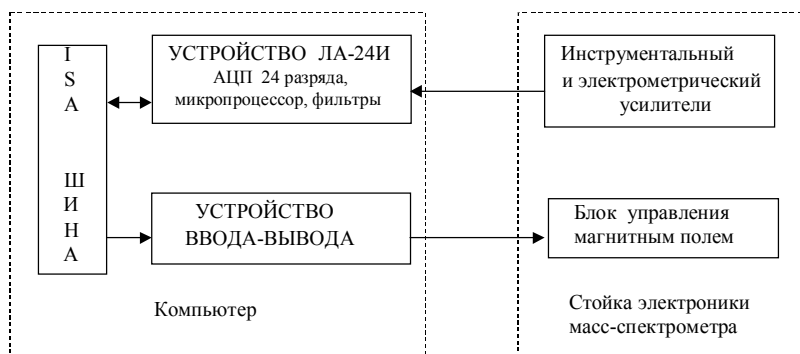


Рис. 1. Структурная схема аппаратного обеспечения системы

графическое отображение текущего масс-спектра и предыдущего масс-спектра разными цветами. Подгруппа программ «Оценка разрешения и флуктуаций» определяет разрешающую способность масс-спектра с использованием информации о массовых числах ведущих пиков спектра  $M_1$  и  $M_2$ . Пики с массами  $M_1$  и  $M_2$  отмечаются маркерами. Оценка среднего и среднеквадратичного значения ионного тока (флуктуаций) производится на заданном маркерами участках масс-спектра. Для отметки начала участка нужно подвести к нему маркер, нажать соответствующую клавишу.

Группа программ «Измерения и обработка» позволяет произвести вычисление значений атомных долей изотопов в масс-спектре и их погрешностей. Для вычисления атомных долей изотопов выполняются следующие основные функции: непрерывная регистрация измеренных с помощью АЦП-24 значений ионного тока; обнаружение и оценка амплитуд пиков; проверка значений амплитуд, уровня фона, степени неразрешенности пиков и других параметров отдельного масс-спектра и серии из нескольких масс-спектров по критериям годности отраслевого стандарта.

Измерения проводятся с интервалом времени между отдельными отсчетами  $\Delta t = 0,1$  с. Один масс-спектр записывается в компьютер за 30 секунд. В процессе записи сигнала масс-спектра в компьютер производится его фильтрация в микропроцессоре платы ЛА-24И.

Обнаружение пиков над уровнем фона производится по критерию, описанному в работе В.В. Разникова и М.О. Разниковой [1]. Компьютер фиксирует начало пика масс-спектра, если три отсчета подряд измеренного ионного тока превышают заданный порог обнаружения. Конец пика фиксируется, если три отсчета подряд ниже порога обнаружения. Пик считается обнаруженным, если расстояние между временами начала и конца пика больше заданной величины ширины пика. По отсчетам сигналов между началом и концом

обнаруженного пика находится максимальное значение пика и его местоположение на шкале времени. Порог обнаружения вычисляется как сумма измеренного в начале каждого масс-спектра уровня фона и удвоенного среднего квадратичного значения его шума. При интенсивностях малых пиков близких к порогу может произойти пропуск таких пиков, хотя априорно известно о их наличии. В этом случае их максимальное значение находится путем использования информации о местоположении на шкале времени амплитуд «больших» (обнаруженных) пиков и информации о количестве пиков в изотопном масс-спектре.

Априорная величина ширины пика вычисляется из определяемой в каждом масс-спектре разрешающей способности прибора. При обнаружении пика по массиву числовых данных, превышающих порог обнаружения, производится оценка его максимального значения, его положения на оси времени и его полуширины. Полуширина пика  $S$  определяется по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^{N-1} (t_i - t_m)^2}{N-1}}, \quad (1)$$

где  $N$  — количество отсчетов между началом и концом пика,  $i$  — номер отсчета,  $t_m$  — временной отсчет, соответствующий центру пика

В процессе обработки измеренные в каждом масс-спектре (кадре) значения амплитуд, уровень фона, среднее квадратичное значение шума, значение разрешающей способности, величина неразрешенной части спектра проверяются по критериям годности. Отметим некоторые из них.

Критерий 1 ( $K_1$ ):

$$K_1 = A_s \sigma, \quad (2)$$

где  $A_s$  — коэффициент,  $\sigma$  — среднее квадратичное значение шума. При превышении  $K_1$  значения

0,75 кадр бракуется и измеряется дополнительный кадр.

Критерий 2 ( $K_2$ ):

$$K_2 = |F(B) - F(E)|, \quad (3)$$

где  $F(B)$  — значение нулевой линии в начале измерения первого масс-спектра,  $F(E)$  — значение нулевой линии в конце измерений серии спектров. При превышении дрейфа нуля усилителя  $K_2$  величины 0,5 мВ серия измеренных масс-спектров (кадров) выбрасывается.

Критерий 3 ( $K_3$ ):

$$K_3 = \frac{\sum_{i=1}^{i=P} Z(i)}{K_1}, \quad (4)$$

где  $Z(i)$  — величина интенсивности  $i$ -го пика,  $P$  — количество пиков в спектре. Если отношение суммы интенсивностей пиков  $\sum_{i=1}^{i=P} Z(i)$  к величине флуктуации фона  $K_1$ , вычисленной по формуле (2), меньше заданной априорно величины  $H_1$ , то кадр из вычислений выбрасывается.  $H_1$  выбирается в зависимости от процентного содержания наименьшей по значению атомных долей изотопов массы в масс-спектре по таблице, введенной в компьютер.

Критерий 4 ( $K_4$ ):

$$K_4 = \frac{[100(F_m - F_0)]}{\sum_{i=1}^{i=P} Z(i)}, \quad (5)$$

где  $F_m$  — минимальное значение сигнала между пиками слева или справа от максимального пика в масс-спектре,  $F_0$  — значение уровня фона. Если  $K_4 > H_2$ , кадр из серии масс-спектров выбрасывается.  $H_2$  выбирается из реальной разрешающей способности прибора и ожидаемых изотопных отношений в масс-спектре. Таким образом производится оценка неразрешенной части спектра для максимальных пиков в кадре.

Критерий 5 ( $K_5$ ):

$$K_5 = 100 \cdot \left| 1 - \frac{2Z(i)}{Z(i+1) + Z(i-1)} \right|, \quad (6)$$

где  $Z(i-1)$ ,  $Z(i)$ ,  $Z(i+1)$  — величины интенсивности одноименных пиков в кадрах  $i-1$ ,  $i$ ,  $i+1$ . Если  $K_5 > 5\%$ , то пик из кадра выбрасывается и заменяется средним значением амплитуд пиков в

соседних кадрах. Таким образом производится оценка максимального отклонения пиков в соседних кадрах. Критерий 5 не проверяется для крайних кадров в серии.

Критерий 6 ( $K_6$ ):

$$K_6 = 100 \cdot \left| \frac{Z(B) - Z(E)}{Z(B)} \right|, \quad (7)$$

где  $Z(B)$  — величина интенсивности пика в начале серии,  $Z(E)$  — величина интенсивности пика в конце серии.

Если  $K_6 > 30\%$ , выбрасывается пик, приводящий к невыполнению критерия.

Критерий 7 ( $K_7$ ): этот критерий аналогичен предыдущему, но вычисления проводятся для крайних, т.е. для 1-го и 2-го кадров, а также для последнего и предпоследнего кадров серии. Если  $K_7 > 7\%$ , выбрасывается пик, приводящий к невыполнению критерия.

Критерий 8 ( $K_8$ ):

$$K_8 = K_r \frac{D_1}{B_1}, \quad (8)$$

где  $D_1$  — число отсчетов между центральными осями пиков с массами  $M_1$  и  $M_2$ , которые имеют максимальные пики в измеряемом масс-спектре. Эти массы вводятся в компьютер в программе «Меню».  $B_1$  — суммарная ширина пиков с массами  $M_1$  и  $M_2$ , взятая на уровне 0,1 их высот,  $K_r$  — коэффициент. Таким образом в каждом кадре оценивается разрешающая способность прибора в каждом кадре. Если  $K_8 < 500$ , кадр выбрасывается.

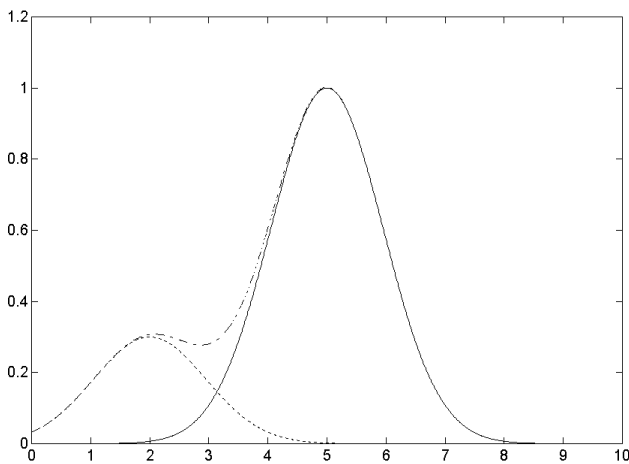
Критерий 10 ( $K_{10}$ ): максимальное количество кадров в серии 10, минимальное — 7. Если количество годных кадров серии не входит в этот диапазон, серия бракуется.

Критерий 12 ( $K_{12}$ ): пики с интенсивностью  $< 1$ мВ при анализе не учитываются, и кадр бракуется.

Критерий 13 ( $K_{13}$ ): число пиков в кадре задается оператором. Если произошел случайный сброс развертки или плохое разрешение, то кадр бракуется.

После получения серии кадров, отвечающей всем критериям и требованиям указанных выше программ, производится расчет результирующих значений атомных долей изотопов.

При расчете интенсивности максимального пика в спектре в каждом кадре отсчет ведется с уровня нулевой линии, устанавливаемой путем линейной интерполяции значений средних величин фона в первом и последнем кадрах. Для



**Рис. 2.** Оценка амплитуды малого пика с учетом «вклада» большого.

— маленький пик с амплитудой  $A_m$ ,  
 - - - суммарный пик с амплитудой  $A_1$ ,  
 — большой пик с амплитудой  $A_0$ , его «вклад» в малый пик при значении времени равном 2

остальных пиков отсчет ведется от линии, устанавливаемой интерполяцией минимумов слева и справа от пика.

«Вклад» пиков с максимальной интенсивностью (большие пики) в соседние пики малых интенсивностей оценивается по формуле, описывающей гауссовы пики. Например, если амплитуда большого пика  $A_0$ , его ширина  $S$ , а положение на оси времени  $t_0$ , то амплитуда малого пика  $A_m$ , из которой вычтен такой «вклад», вычисляется по формуле:

$$A_m = A_1 - \exp\left(\frac{(t_0 - t_1)^2}{2S}\right) \frac{A_0}{\sqrt{2} \times \pi S}, \quad (9)$$

где  $A_1$  — оценка амплитуды малого пика без учета «вклада» соседнего пика с максимальной интенсивностью,  $t_1$  — оценка положения малого пи-

ка на оси времени. Ширина большого пика вычисляется по формуле (1). Вычисления по формуле (9) поясняются на рис. 2.

Для каждой годной серии измерений значения вычисленных атомных долей изотопов, а также их погрешности записываются в файл в кодах ASCII. Имя файла представляет собой шифр пробы с добавлением расширения. Такой файл может быть прочитан стандартными программами MICROSOFT: Word, Excel и т.п.

В процессе измерений на экран выводятся значения максимумов пиков, оценка дрейфа нуля и уровня флуктуаций. При невыполнении одного из критериев, указанных выше, значения пиков, кадров, серий отображаются красным цветом, а справа от строки появляется номер критерия, который не выполнен.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанная измерительно-вычислительная система прошла испытания в производственных условиях для технологического процесса масс-спектрометрического контроля продукта. Получаемая погрешность оценки атомных долей изотопов металлов составила величину 0,02 % для атомных долей изотопов 80 % и 0,01 % для атомных долей меньших 2 %.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разников В.В., Разникова М.О. Информационно-аналитическая масс-спектрометрия. М.: Наука, 1992. 247 с.

*Производственное объединение «Маяк» (В.М. Шубин, А.А. Стародубцев, И.В. Ширшова, В.Д. Болотников),*

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

Материал поступил в редакцию 07.04.2000.

**DATA ACQUISITION AND PROCESSING SYSTEM FOR  
ISOTOPIC ANALYSIS OF METALS IN THE CONTINUOUS SCAN  
MASS SPECTROMETER MI1201**

**V. M. Shubin<sup>1</sup>, V. V. Manoilov, A. A. Starodubtsev<sup>1</sup>, I. V. Shirshova<sup>1</sup>, V. D. Bolotnikov<sup>1</sup>**

*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

<sup>1</sup>*Industrial Corporation «Mayak»*

Hardware, algorithms and software of an automation system for mass-spectrometric data acquisition, processing and presentation are considered. These mass-spectrometric data are used in the product manufacture and control processes at industrial plants. The hardware is based on a commercially-available 24-bit analog – to digital converter and magnetic field control unit. Both units have opto-couplers. The algorithms and software are based on commonly applied mass-spectral measurement techniques and the proposed algorithms for peak detection and correction of errors caused by poor resolution.