

УДК 681.327.8: 621.384

© В. В. Наумов, А. В. Белозеров, О. А. Гребенщиков

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ДИНАМИКИ ДРЕЙФА ПИКОВ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВЫХ ЧИСЕЛ

Приведены результаты экспериментальных исследований динамики дрейфа пиков и методика автоматического определения массовых чисел на базе масс-спектрометрической системы, включающей серийный масс-спектрометр МХ-7304А, ПЭВМ IBM PC, аналого-цифровой и цифро-аналоговый преобразователи. Погрешность определения массовых чисел по разработанной методике не превышает 0.01 %.

ВВЕДЕНИЕ

Выходной сигнал масс-спектрометров представляет собой суперпозицию элементарных сигналов — масс-спектрометрических пиков от каждого компонента анализируемого вещества, отличающегося значением массового числа, или атомной единицы массы (а.е.м.). Массовое число характеризует положение пиков на оси развертки спектра масс и охватывает диапазон 1–200 а.е.м. [1].

Развертка по массам обеспечивает получение на выходе усилителя постоянного тока (УПТ) масс-спектрометра непрерывного электрического сигнала, несущего информацию о физико-химических свойствах и количестве анализируемого вещества. Поэтому точное определение временного положения спектральных линий и массовых чисел на оси развертки является актуальной задачей [2].

В динамической масс-спектрометрии различают дрейф базисного сигнала, называемого фоном и равного значению выходного напряжения при отсутствии полезного сигнала, и дрейф амплитуды выходного напряжения генератора высокой частоты (ГВЧ) при неизменном напряжении на его входе.

Для компенсации дрейфа первого вида используют его аппроксимацию полиномиальной моделью невысокого порядка, во втором случае прибегают к интерполяции закона развертки между реперными компонентами. Эффективность этих методов определяется стабильностью развертки и задачами масс-спектрометрического анализа, которые не всегда позволяют достаточно часто проводить калибровку шкалы масс.

Так, при использовании масс-спектрометра типа МХ-7304А для анализа водорастворенных газов в процессе газовой съемки при работах на шельфе такая калибровка возможна лишь в начале и конце смены [3]. В случае исследования профиля кон-

центрации компонентов в приповерхностном слое полупроводниковых материалов с использованием масс-спектрометра типа МС-7201М калибровка шкалы а.е.м. затруднена длительным процессом ионного травления — 4–6 ч. Не менее важное значение имеет выбор и разработка оптимальных методик и алгоритмов регистрации масс-спектра.

С этой целью необходимы экспериментальные исследования динамики дрейфов в выходном сигнале масс-спектрометра и оценка качества алгоритмов регистрации по одному из критериев [4]: байесовскому, максимуму правдоподобия, максимуму апостериорной вероятности или критерию Неймана—Пирсона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ДРЕЙФА ПИКОВ

На рис. 1 представлена блок-схема экспериментальной масс-спектрометрической системы на базе ПЭВМ IBM PC и серийного масс-спектрометра МХ-7304А (Сумское ПО "Электрон", Украина). Для упрощения на схеме показаны лишь необходимые для сопряжения узлы IBM PC и МХ-7304А. Выходы блока цифрового управления и регистрации (БЦУР) можно перекоммутировать на другой масс-спектрометр, например МС-7201М, узлы УПТ и ГВЧ которого идентичны аналогичным узлам МХ-7304А.

В серийном масс-спектрометре МХ-7304А развертка по массам в диапазоне 1–200 а.е.м. осуществляется генератором пилообразного напряжения, подаваемого на вход ГВЧ. В экспериментальной системе генератор пилообразного напряжения заменяется 16 разрядным ЦАП AD7849 с дискретностью выходного напряжения 156 мкВ, аналоговый выход которого в диапазоне 0...+10 В подключается к входу ГВЧ, а выходные сигналы МХ-7304А с УПТ подаются на вход 22 разрядного АЦП AD7716 с чувствительностью ≈ 1 мкВ,

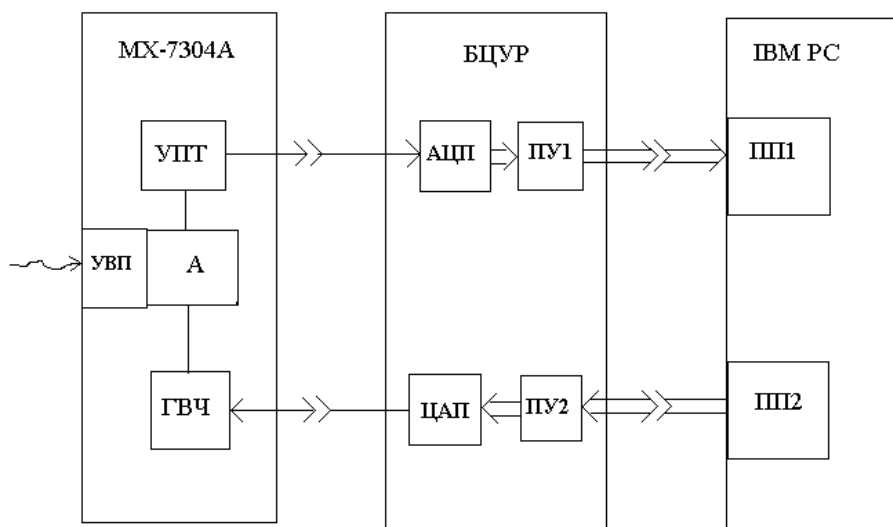


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной масс-спектрометрической системы. БЦУР — блок цифрового управления и регистрации, АЦП — аналого-цифровой преобразователь AD7716, ЦАП — цифроаналоговый преобразователь AD7849, ПУ1, ПУ2 — преобразователи уровней RS-232C типа AD202 фирмы "Analog Devices", ПП1, ПП2 — последовательные порты ПЭВМ IBM PC, А — анализатор, УПТ — усилитель постоянного тока, ГВЧ — генератор высокой частоты, УВП — устройство ввода проб масс-спектрометра MX-7304A

который используется для оцифровки и определения максимумов интенсивности пиков.

Информационные выход АЦП и вход ЦАП через преобразователи уровней ПУ1 и ПУ2 (RS-232C) соединены соответственно с последовательными портами ПП1 и ПП2 IBM PC. БЦУР может запитываться от встроенного источника питания или от источников питания УПТ и устанавливаться в масс-спектрометре.

Массовые числа ионов определяются по кодам ЦАП развертки, соответствующим обнаруженным в анализируемом веществе компонентам. При этом прибегают к косвенным методам, основанным на калибровке шкалы масс по эталонным элементам и интерполяции закона развертки между реперными компонентами [4]. Отмеченные выше особенности не позволяют автоматизировать регистрацию и первичную обработку информации при использовании масс-спектрометра MX-7304A, сужают область применения и снижают эффективность его использования.

С целью разработки методики автоматического определения массовых чисел во время длительных масс-спектрометрических исследований без использования эталонных веществ были проведены эксперименты по выявлению характера неустойчивости развертки масс-спектрометров, в частности наблюдавшегося явления дрейфа амплитуды высокочастотного напряжения на выходе ГВЧ

при неизменном напряжении на его входе. Внешне это проявляется в "сползании" с течением времени с экстремума пика, а с точки зрения процедуры определения массового числа — в смещении истинного положения пиков на оси развертки по отношению к калибровочным значениям.

Регистрация характера и параметров дрейфа пиков на оси развертки проводилась аналогично [3] и заключалась в следующем. Периодически, через каждые 45 с, сканировался участок масс-спектра водорастворенных газов, содержащего пики азота N_2 (28-я а.е.м.) и кислорода O_2 (32-я а.е.м.). Скорость развертки составляла 1 а.е.м./с с периодом дискретизации 7 мс.

При этом начальные и конечные значения диапазона кодов, подаваемых на ЦАП развертки, оставались постоянными. Интенсивность масс-спектрометрических пиков в каждой точке развертки регистрировалась АЦП, и полученный таким образом массив запоминался в буферной области оперативного запоминающего устройства (ОЗУ) ПЭВМ. В паузах между циклами сканирования график полученного "сырого" масс-спектра выводился на принтер, а сам масс-спектр обрабатывался в соответствии с программой обнаружения глобальных максимумов, описанных в [5].

Однако для повышения надежности обнаружения пиков и игнорирования локальных экстремумов в процессе поиска глобального максимума

при высоких скоростях развертки целесообразнее использовать разработанный авторами быстродействующий цифровой экстремальный регулятор [5, 7, 8], применение которого позволяет осуществлять также автоматическое слежение за глобальным максимумом пика.

Таким образом, в результате эксперимента определялось положение пиков компонентов на оси развертки массовых чисел в терминах кодов ЦАП развертки, которые записывались в отдельный массив для дальнейшего анализа. По окончании эксперимента данные этого массива переписывались в файл на жесткий диск. Описанная процедура повторялась многократно в течение нескольких дней с использованием ряда проб на различных диапазонах а.е.м. При этом варьировались как длительность эксперимента (0.5–1.5 ч), так и интервал времени между циклами сканирования (30–90 с).

На рис. 2 представлены результаты графоаналитической обработки экспериментальных данных о динамике дрейфа пиков по оси развертки, полученные методом медианных центров. Для анализа выбраны экстремальные случаи, которые показывают, что динамика и направление дрейфа могут изменяться. На графике 1 — дрейф в сторону уменьшения номеров а.е.м., а на графике 2 — в сторону увеличения номеров а.е.м. Абсолютные значения скоростей дрейфа на них различны. В то же время не наблюдалось резких отклонений и скачков, дрейф был плавным, и максимальный разброс значений вокруг кривых составил менее 10 % диапазона кодов ЦАП управления разверткой, приходящихся на 1 а.е.м. Следовательно, пра-

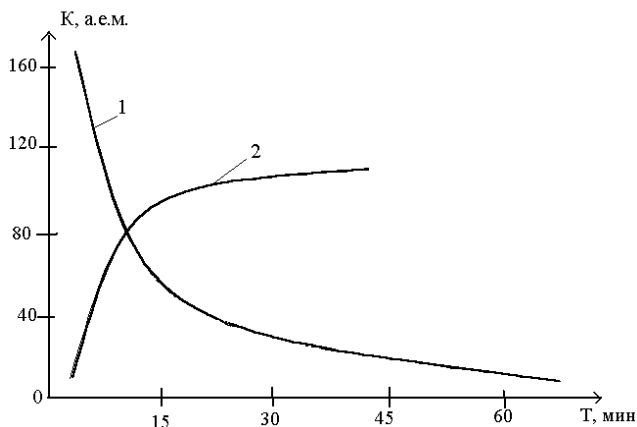


Рис. 2. Динамика дрейфа пиков. 1 — дрейф в сторону уменьшения а.е.м., 2 — дрейф в сторону увеличения а.е.м.

вильное определение массового числа по результатам калибровки шкалы развертки возможно до тех пор, пока дрейфующий пик не выйдет за пределы интервала $(a_m + \Delta_m, b_m - \Delta_m)$, где a_m, b_m — границы диапазона кодов ЦАП управления разверткой для рассматриваемого номера m а.е.м., $\Delta_m = 0.1(b_m - a_m)$ — 10 %-й запас на величину разброса, иначе необходима повторная калибровка. Причем если пик остался внутри диапазона (a_m, b_m) , то калибровка может быть проведена без использования эталонных веществ. Используя текущее положение пика как репер, можно изменить границы диапазона таким образом, чтобы рассматриваемый пик оказался в его центре.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВЫХ ЧИСЕЛ

Приведенные соображения положены в основу следующей методики компенсации дрейфа пиков для автоматического определения массовых чисел.

Вначале проводится предварительная калибровка шкалы "развертка — масса", то есть на пробе известного состава определяют положение пиков компонентов на оси развертки в терминах кодов ЦАП управления разверткой. Полученные данные используют как реперы для интерполяции закона развертки и вычисления массива калибровки

$$K = (K_1, \dots, K_i, \dots, K_N),$$

где K_i — значения правых границ множества кодов ЦАП, принадлежащих а.е.м. с номером i ; $[0, N]$ — диапазон массовых чисел рассматриваемого масс-спектрометра. При этом вычисление K проводится таким образом, чтобы обнаруженные пики оказались в центре соответствующих диапазонов (K_{i-1}, K_i) .

Периодически с интервалом

$$T < \frac{0.4(K_j - K_{j-1})}{V},$$

где j — номер минимального калибровочного интервала, V — максимальная скорость дрейфа в кодах ЦАП управления разверткой, проводится сканирование масс-спектра исследуемого вещества, определение положения пиков компонентов на оси развертки и массовых чисел каждого обнаруженного компонента с использованием массива калибровки K . Затем полученные данные используются как новые реперы для интерполяции закона развертки и вычисления новых значений массива калибровки K . Эта процедура, кроме этапа предварительной калибровки, может проводиться автоматически в реальном времени при изменяющемся составе пробы, причем для масс-

спектрометра МХ-7304А при вычислении элементов таблицы K может быть использована линейная интерполяция [3].

Для практического применения и оценки эффективности предложенной методики программное обеспечение описанного выше эксперимента было модифицировано следующим образом. Периодическое сканирование масс-спектра осуществлялось по двум диапазонам. Границы первого были фиксированы после начальной калибровки шкалы развертки и в течение эксперимента не изменялись, а границы второго после каждого цикла сканирования определялись результатами текущей калибровки, проводимой автоматически по описанной выше методике. Графики зарегистрированных масс-спектров выводились на принтер в два различных окна, а результаты обнаружения компонентов и определения их массовых чисел записывались на жесткий диск.

Анализ полученных данных показал работоспособность методики. В то время как в первом диапазоне появились ошибки в определении массовых чисел через 45 мин после начала эксперимента, во втором диапазоне пики устойчиво "удерживались" в середине окна, затраты на автокалибровку не превысили затрат на идентификацию пиков, а погрешность определения массовых чисел по реперным пикам составила менее 0.01 %.

ВЫВОДЫ

Применение предлагаемой методики автоматического определения массовых чисел в реальном времени позволяет автоматизировать первичную обработку информации в системах на базе динамических масс-спектрометров, эффективнее использовать их в длительных геофизических и технологических экспериментах, расширить класс задач, решаемых методами масс-спектрометрического анализа.

Для работы в составе экспериментальной системы необходимы: ПЭВМ IBM PC минимальной комплектации 486DX2/4, два последовательных порта RS-232C, sVGA-видеоадаптер с ОЗУ от 8 Мбайт, операционная система WINDOWS 95/98, свободное место на жестком диске от 80 Мбайт, струйный принтер HP Deskjet-540 или аналогичный. Программное обеспечение написано на языке ТурбоПаскаль, версия 7.0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слободенюк Г.И. Квадрупольные масс-спектрометры. М.: Атомиздат, 1974. 272 с.
2. Русинов Л.А. Автоматизация аналитических систем определения состава и качества веществ. Л.: Химия, 1984. 160 с.
3. Анишкевич Н.Н., Белозеров А.В., Наумов В.В. и др. // УС и М. 1990. № 1. С. 88–92.
4. Ланин Е.В., Масленников А.И. Автоматизация масс-спектрометрического эксперимента. Уфа: Башк. филиал АН СССР, 1986. 131 с.
5. Наумов В.В., Белозеров А.В., Гребенчиков О.А. Система автоматического поиска и слежения за глобальным максимумом пика масс-спектра // (в этом номере).
6. Анишкевич Н.Н., Белозеров А.В., Наумов В.В. // ПТЭ. 1988. № 5. С. 235.
7. Наумов В.В., Белозеров А.В., Гребенчиков О.А. // ПТЭ. 1993. № 5. С. 238.
8. Наумов В.В., Белозеров А.В., Гребенчиков О.А. и др. Система экстремального регулирования квадрупольного масс-спектрометра. А.с. СССР № 1795419 (1992) // Б. И. 1993. № 6. С. 211.

Институт электроники НАН Беларуси, Минск

Материал поступил в редакцию 13.12.2000.

EXPERIMENTAL EVALUATION OF PEAK DRIFT AND MASS NUMBER MEASUREMENT IN A MASS SPECTROMETER

V. V. Naumov, A. V. Belozеров, O. A. Grebenshchikov

The Institute of Electronics, National Academy of Science of Belarus, Minsk

The results of experimental studies of the peak drift dynamics and techniques of automatic measurement of mass numbers are given. A mass spectrometer system consisting of a commercial mass spectrometer MX-7304A, personal computer IBM PC, digital-to-analog and analog-to-digital converters is used. The error of mass number measurement by the developed technique does not exceed 0.01 %.