

Здесь отметим лишь, что в отличие от метода совмещенного падения, для которого наличие газового потока в вакуумируемом объеме не имеет значения, для симметричного метода это может привести к систематической погрешности.

Таким образом, приведенный выше анализ показывает возможность значительного снижения требований к допустимой величине давления остаточного газа в камере баллистического блока лазерного гравиметра и тем самым к выбору откачных средств, применяемых в его транспортном варианте.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Девнен М. Течения и теплообмен разреженных газов.— М.: ИЛ, 1962.
2. Арнаут Г. П. и др. Исследование систематических погрешностей измерения ускорения силы тяжести методом свободного падения.— В кн.: Измерение абсолютного значения гравитационного ускорения/Под ред. Ю. Е. Нестерихина. Новосибирск: изд. ИАиЭ СО АН СССР, 1972.
3. Арнаут Г. П. и др. Измерение абсолютного значения ускорения силы тяжести лазерным баллистическим гравиметром.— Квант. электроника, 1979, т. 6, № 3.
4. Основы вакуумной техники.— М.: Энергия, 1975.
5. Арнаут Г. П., Калиш Е. Н., Стусь Ю. Ф. Измерение ускорения свободного падения методом многих станций.— Автометрия, 1975, № 5.
6. Агалецкий П. Н., Егоров К. Н., Марциняк А. И. Абсолютные определения ускорения силы тяжести в пункте ВНИИМ.— В кн.: Труды ВНИИМ. М.: Стандартгиз, 1958, вып. 32 (92).
7. Романюк В. А. Измерение абсолютного значения ускорения силы тяжести.— Geod. Geoph. Veröff. Berlin, 1974, R. III, N. 30.

*Поступила в редакцию 21 октября 1980 г.*

УДК 543.51 : 681.3.004

И. А. ГАВРИКОВ, А. Ю. РЯБЧУН, Г. М. ТРУБАЧЕВ

(Москва)

#### ПРОГРАММА АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ОБРАБОТКИ ИСКРОВЫХ ФОТО-МАСС-СПЕКТРОВ

При фоторегистрации искровых масс-спектров информация о концентрации примесей в анализируемом образце содержится в нескольких сотнях пиков, расположенных на различных экспозициях масс-спектра. При ручной обработке фото-масс-спектрограмм количественный анализ характеризуется чрезмерной трудоемкостью и недостаточной точностью, поэтому создаются автоматизированные системы обработки фото-масс-спектральных данных [1—6]. Большинство известных систем рассчитано на работу в линейной области характеристической кривой фотоэмульсии [2, 5, 6], что не позволяет надежно определять малые примеси при работе с внутренним стандартом.

Рассматриваемая система создана на основе следующих аппаратурных компонентов: масс-спектрографа с двойной фокусировкой по схеме Маттауха — Герцога, микроденситометра и графического дисплея, управляемого ЭВМ М-6000. В основу алгоритма обработки спектрографических данных положен описанный Дежарденом и Муром метод, использующий аппроксимацию характеристической кривой фотоэмульсии функцией «гиперболический тангенс» [1]. И хотя этот метод нельзя назвать популярным (более распространенным представляется метод Халла [7]), однако, как показал наш опыт, он более предпочтителен по ширине диапазона определяемых концентраций, воспроизводимости и точности.

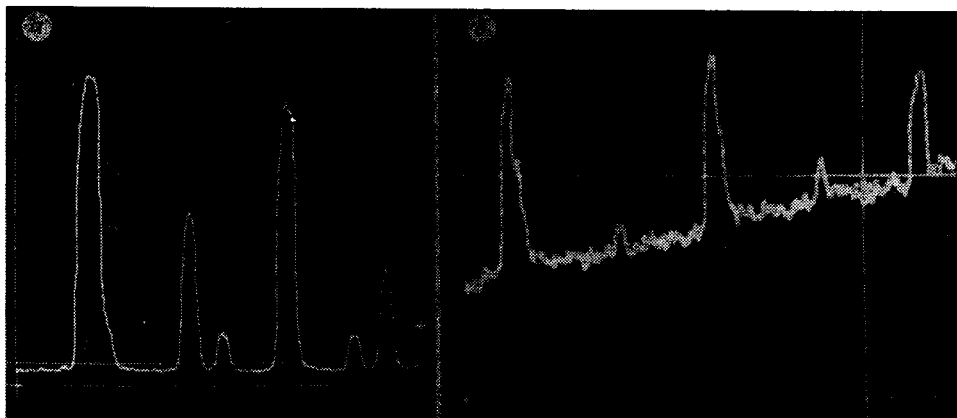


Рис. 1.

Программа для обработки искровых фото-масс-спектров, названная SUE, написана на языке ФОРТРАН-IV. Она состоит из пяти сегментов: фотометрирование, идентификация, нахождение интенсивности линий «тяжелых» примесей, формирование массива  $\lambda$  (зависимость интенсивности линии от кратности ионизации), нахождение интенсивности линий «легких» примесей.

Рассмотрим работу программы. Сегмент SUE1 осуществляет фотометрирование масс-спектра, начиная с максимальной экспозиции. Наш опыт показал, что создание автоматической программы фотометрирования нецелесообразно, нужна же программа фотометрирования, активно использующая графический дисплей. Привлечение оператора на стадии фотометрирования уменьшает время первоначальной обработки масс-спектра, повышает надежность и качество информации, получаемой при последующей обработке фото-масс-спектрограмм. Проход по максимальной экспозиции осуществляется с целью нахождения числа, положения и площади фотопиков. Знание числа и положения пиков позволяет организовать последующее фотометрирование по всем экспозициям в автоматическом режиме; информация о расстояниях между пиками и их площадях облегчает нахождение реперных линий для автоматической идентификации. Перемещение фотометрируемого масс-спектра осуществляется шагом 10 мкм. Фотометрируемый участок масс-спектра размером не более 3,33 мм (333 точки) отображается на экране дисплея. Оператор с помощью светового пера назначает на экране дисплея уровень, выше которого почернения приписываются тому или другому пику (далее — уровень пика), и правую границу данного участка масс-спектра (рис. 1, а). Оставшиеся за правой границей точки данного участка становятся первыми точками следующего участка масс-спектра. Свобода в выборе уровня пика и правой границы участка спектра позволяет «брать» очень слабые линии, «разделять» мультиплеты, работать в условиях сильного фона (рис. 1, б), пропускать ненужные линии и т. д.

Положение пика находится как центр его тяжести, при этом расстояние между пиками воспроизводится с точностью  $\pm 0,2\%$  вдоль всего спектра. Средняя скорость фотометрирования максимальной экспозиции 20—30 мин на 100 линий фото-масс-спектра, расположенных на длине 150—200 мм.

После прохода по максимальной экспозиции проводится фотометрирование масс-спектра на всех экспозициях с целью определения почернения пиков. Оно осуществляется в автоматическом режиме с учетом информации о взаимном положении пиков, полученной при проходе по максимальной экспозиции.

Сегмент SUE2 проводит идентификацию зарегистрированных на фотопластинке линий с использованием зависимости молекулярного веса, приписанного линии, от положения этой линии в масс-спектре. В масс-спектрографах с применением ионно-оптической схемы Маттауха — Герцога эта зависимость выражается формулой

$$(\sqrt{A_2} - \sqrt{A})/(\sqrt{A_2} - \sqrt{A_1}) = (S_2 - S)/(S_2 - S_1), \quad (1)$$

где  $A$  и  $S$  — соответственно атомный (молекулярный) вес и положение любой линии масс-спектра; индексы «1» и «2» означают принадлежность к первой и второй реперным линиям. Реперные линии задаются оператором; для повышения надежности идентификации они должны быть расположены на расстоянии 40–60 мм друг от друга. Идентификация линий масс-спектра проводится на основе линейной зависимости

$$\hat{T} \cong 0,696 N. \quad (2)$$

Здесь  $\hat{T} \leq 238$  — целочисленный атомный вес изотопа с порядковым номером  $N = 1,287$ . Из 287 стабильных изотопов периодической системы лишь 144 свободны от наложений; остальные образуют 58 дублетов и 9 триплетов. Масс-спектральная линия идентифицируется как изотоп с порядковым номером  $N$ , если выполняется неравенство

$$|A - T/ch| \leq A/R_p, \quad (3)$$

где  $A$  — атомный вес, найденный расчетным путем по (1);  $T$  — табличный атомный вес изотопа;  $ch$  — кратность ионизации;  $R_p$  — разрешающая способность масс-спектрографа. Идентификация проводится с учетом кратности ионизации от 1 до 7. Масс-спектральная линия приписывается определенному элементу периодической системы после проверки на изотопное отношение всех линий, относящихся к этому элементу.

Сегмент SUE3 определяет интенсивность линий, относящихся к «тяжелым» примесям. Особенность искрового масс-спектрального анализа — присутствие в спектре многократно заряженных линий, соответствующих ионам с кратностью ионизации  $ch \geq 2$ . Вследствие этого большинство линий «легких» примесей закрыто наложениями со стороны многократно заряженных линий «тяжелых» примесей. «Тяжелыми» считаются такие примеси, у которых хотя бы одна из линий свободна от наложений со стороны многократно заряженных линий. Конечным результатом обработки масс-спектра являются значения концентраций примесей, входящих в состав исследуемого образца. В отличие от концентраций значения интенсивности линий примесей выражаются в относительных единицах без введения многочисленных поправок. Для нахождения интенсивности линии примеси по экспериментальным точкам строится зависимость  $B = f(\lg E)$ , где  $B$  — плотность почернения фотозмульсии,  $E$  — экспозиция [8]. Значение  $E$ , соответствующее определенной степени почернения  $B_0$ , служит мерой интенсивности примеси. Для аппроксимации зависимости  $B$  от  $\lg Eq$  используется функция «гиперболический тангенс»:

$$\begin{cases} y = (a + Aw)/(1 + w), \\ w = \exp(u), \\ u = 2c(x + D), \end{cases} \quad (4)$$

где  $a$  и  $A$  — почернение фона и насыщения,  $c$  и  $D$  — крутизна и положение характеристической кривой. На рис. 2,  $a$  изображены экспериментальные точки, на рис. 2,  $b$  — кривая аппроксимации. Интенсивность линии элемента  $\langle Eq \rangle$  находится по абсциссе точки перегиба кривой (4):

$$\langle Eq \rangle = 10^p \quad (5)$$

( $q$  — распространенность изотопа определяемого элемента примеси). Определение интенсивности линий «тяжелых» элементов организовано в

виде цикла по атомному номеру элемента в сторону его уменьшения.

Прежде чем перейти к определению интенсивности линий «легких» примесей, проведем формирование массива  $\kappa_{ij}$  — зависимости интенсивности линий изотопа  $i$  от кратности ионизации  $j$  (сегмент SUE4). Значения  $\kappa_{ij}$  при этом нормируются так, что  $\kappa_{i1} = 1000$ . Коэффициенты  $\kappa_{ij}$  организуются в массив КАРРА ( $z, ch$ ), где  $z = 1,92$  (атомный номер) и  $ch = 1,7$ ; при этом учитывается то обстоятельство, что  $\kappa_{ij}$  одинаковы для различных изотопов одного и того же элемента. Коэффициенты  $\kappa_{ij}$  определяются для изотопов, дающих однозначно идентифицированные линии более чем на одном уровне кратности ионизации. Найденные значения  $\kappa_{ij}$  усредняются по изотопам для каждого конкретного элемента.

Сегмент SUE5 находит интенсивности линий «легких» элементов, т. е. элементов, все изотопы которых закрыты наложениями со стороны многократно заряженных ионов путем вычитания интенсивностей с использованием информации, содержащейся в массиве КАРРА. Нахождение интенсивности линий «легких» элементов выполняется по формуле

$$cKq = Y_0 \left\{ \langle E \rangle - \sum_i \sum_j \kappa_{ij} q_i \langle Eq \rangle_i \right\}, \quad (6)$$

где  $c$  — концентрация примеси (% ат.);  $K$  — чувствительность фотоэмульсии;  $Y_0$  — вспомогательная константа;  $\langle E \rangle$  — интенсивность «легкой» линии;  $\langle Eq \rangle_i$  — интенсивность  $i$ -го элемента, изотоп которого с содержанием  $q_i$  и кратностью ионизации  $j$  дал вклад в «легкую» линию. Обработка проводится в цикле по номеру масс-спектральной линии в сторону «легких» масс в полностью автоматическом режиме. Для каждого изотопа выводятся три значения интенсивности: суммарная интенсивность линии, интенсивность обрабатываемого изотопа после вычитания вклада многократно заряженных линий, интенсивность легкого элемента. В заключение программа распечатывает значения концентраций элементов в весовых процентах с учетом зависимости чувствительности фотоэмульсии от атомного веса элемента:

$$W_i = \frac{\langle Eq \rangle_i A_i^{3/2}}{\sum_k \langle Eq \rangle_k A_k^{3/2}} 100\%.$$

**Экспериментальные результаты.** Способ определения взаимного положения пиков как расстояния между их центрами тяжести обеспечивает получение результатов с точностью 0,5 шага микроденситометра. Фотометрирование 100 линий (160—200 мм) масс-спектра на 10 экспозициях занимает в общей сложности 1,5—2 ч. С помощью функции «гиперболический тангенс» для аппроксимации зависимости почернения от логарифма экспозиции удалось примерно на порядок увеличить воспроизводимость результатов при определении интенсивности линий. Одна из причин этого — обработка всех экспериментальных точек, в том числе «фоновых» и «насыщенных». Способ нахождения интенсивности линий

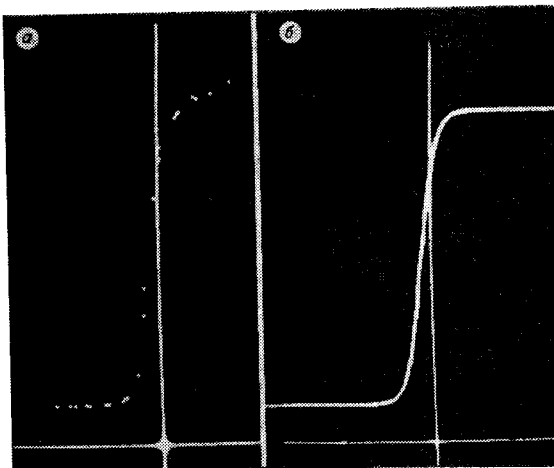


Рис. 2.

элемента по абсциссе точки перегиба характеристической кривой фотомульсии позволяет исключить неопределенность, возникающую при использовании единой опорной линии для всех элементов, на которую указывается также в работе [2].

В процессе эксплуатации программы SUE постоянно накапливается информация, подтверждающая справедливость примененной формулы вычитания интенсивностей. Трудность работы с коэффициентами  $k_{ij}$  состоит в том, что не для всех многократно заряженных линий можно найти соответствующие  $k_{ij}$ . По-видимому, полезным окажется подход Радермахера и Беске [9], предложивших аппроксимировать параболой зависимость логарифма интенсивности линии от кратности ионизации.

Воспроизводимость результатов обчета оценивалась путем 4-кратной обработки фото-масс-спектра; разброс значений составил  $\sim 3\%$  для «тяжелых» примесей (с концентрацией  $\geq 0,01$  вес.%) и  $\sim 7\%$  для «легких» примесей. Проверка на соответствие паспортным данным проводилась путем усреднения результатов обчета по 3 анализам. Разброс значений составил  $\sim 5\%$  для основных «тяжелых» примесей и  $\sim 35\%$  — для «легких».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Desjardins M., Moore J. A. Computerized Trace Impurity Measurement in Spark-Source Mass Spectrometry.— Appl. Spectrosc., 1968, vol. 22, p. 713—718.
2. Van Hoye E., Adams F., Gijbels R. Critical Evaluation of an Automatic Photoplate Processing System for Spark-Source Mass Spectra.— Bull. Soc. Chim. Belg., 1975, vol. 84, p. 595—615.
3. Degreve P., Champetier de Ribes D. Computer Program for Precise Evaluation of Photographic Plates in Spark-Source Mass Spectrography.— Int. J. Mass Spectrom. & Ion Phys., 1970, vol. 4, p. 125—136.
4. Дерендяев Б. Г. и др. Автоматизированная обработка данных масс-спектрометрических экспериментов на базе ЭВМ «Минск-32» в режиме низкого разрешения.— Автометрия, 1977, № 4.
5. Бабушкина Т. В., Главин Г. Г., Зеленин А. Е., Костенко Т. А. Случайные и систематические ошибки, возникающие при обработке фотоспектров искрового масс-спектрометра на ЭВМ.— ЖАХ, 1977, т. 32, № 6.
6. Millett E. J., Morice J. A., Clegg J. B. The Computer Evaluation and Interpretation of Photographically Recorded Spark-Source Mass Spectra.— Int. J. Mass Spectrom. & Ion Phys., 1974, vol. 13, p. 1—24.
7. Hull C. W.— In: 10-th Ann. Conf. Mass Spectr. All. Top., ASTM, E-14. New Orleans, La., USA, 1962, p. 404.
8. Schuy K. D., Franzen J. Assessment of Quantitative Evaluation Methods of Photographic Spectra in Mass-Spectroscopic Spark-Source Analysis.— Z. An. Chemie, 1967, Bd 225, S. 260—294.
9. Radermacher L., Beske H. E. Improvement of Analysis in Spark-Source Mass Spectrometry without Standards by Complete Use of Photoplate Information.— Adv. in Mass Spectrometry, 1978, vol. 7, p. 545—548.

*Поступила в редакцию 25 февраля 1980 г.;  
окончательный вариант — 1 декабря 1980 г.*

УДК 519.1 : 519.2 : 62-529

В. И. ЗНАК

(Новосибирск)

### К ВОПРОСУ ОЦЕНКИ ГРАНИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ТРУДОЕМКОСТИ АЛГОРИТМОВ

Задача оценки времени реализации (трудоемкости) алгоритмов и соответствующих машинных программ в том или ином виде возникает во многих практически важных случаях, например при сегментации программ [1], оценке ресурсоемкости управляющих алгоритмов [2], моделировании взаимодействия ветвей параллельных процессов [3], оптими-