

матрицы коэффициентов с получим выражение

$$c_k^* = \frac{1}{n\lambda_k} \sum_{i=1}^n \varphi_k(y_i).$$

Величину ошибки определим по критерию (6). Принимая во внимание ортонормированность базиса, а также свойства тригонометрических функций, из (7) получим

$$D = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^N \left(\frac{1}{2T\lambda_k^2} - c_k^2 \right).$$

Отсюда следует верхняя оценка для D , не зависящая от регистрируемого распределения $p(x)$:

$$D < \frac{1}{2Tn} \sum_{k=1}^N \frac{1}{\lambda_k^2}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Ченцов Н. Н. Статистические решающие правила и оптимальные выводы.— М.: Наука, 1972.
2. Айзерман М. А., Браверман Э. М., Розоноер Л. И. Метод потенциальных функций в теории обучения машин.— М.: Наука, 1970.
3. Стратонович Р. Л. Быстрота сходимости алгоритмов оценки плотности распределения вероятностей.— Известия АН СССР. Сер. Техническая кибернетика, 1969, № 6.
4. Надарая Э. А. О непараметрических оценках плотности вероятности и регрессии.— Теория вероятностей и ее применения, 1965, т. 10, вып. 1.
5. Кораблин М. А. О синтезе алгоритмов адаптации при наличии помех.— Автоматика и телемеханика, 1971, № 3.
6. Турчин В. Ф., Козлов В. П., Малкевич М. С. Использование методов математической статистики для решения некорректных задач.— УФН, 1970, т. 102, вып. 3.

*Поступила в редакцию 31 октября 1977 г.;
окончательный вариант — 29 октября 1980 г.*

УДК 681.3 : 662.612+533.51

А. Г. ВОРОБЬЕВА, О. П. КОРОБЕЙНИЧЕВ, Л. В. КУЙБИДА,
Л. М. ЛЕВИНА, В. И. МАЛЬЦЕВ, С. В. ПОЛОЗОВ,
И. Н. СКОВОРОДИН
(Новосибирск)

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕН И ПРОВЕДЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Для изучения пламен и процессов горения (включая нестационарные быстропротекающие процессы) широкое применение находит динамическая масс-спектрометрия (главным образом время-пролетная) [1]. Вопросы автоматизации целого класса масс-спектрометров с длительностью развертки более 1 мс достаточно подробно разработаны [2]. Этого нельзя сказать об автоматизации время-пролетных масс-спектрометров, имеющих длительность развертки масс-спектров в диапазоне 0,01 ÷ 0,1 мс и ширину масс-спектральных пиков ~ 100 нс. В работе [3] описано устройство «Строб», предназначенное для автоматизированного сбора и первичной обработки информации, поступающей с время-пролетного масс-спектрометра, с последующей выдачей ее на перфоратор. С целью усовершенств-

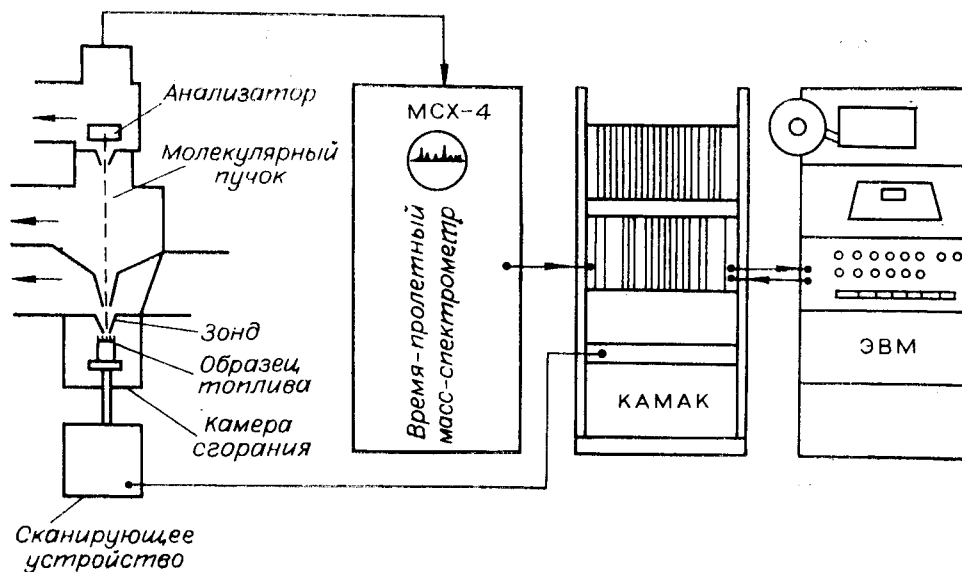


Рис. 1.

ования этого устройства, имеющего ряд недостатков (в том числе малое быстродействие, узкий динамический диапазон, малую точность измерений и др.), разработана описываемая ниже система автоматизации время-пролетного масс-спектрометра на базе аппаратуры КАМАК и мини-ЭВМ.

Система входит в состав действующего в Институте химической кинетики и горения СО АН СССР в течение 3 лет автоматизированного масс-спектрометрического комплекса для исследования структуры пламен и проведения термического анализа [4].

Состав комплекса аппаратуры. Схема комплекса аппаратуры представлена на рис. 1. В состав комплекса входят:

- 1) установка для зондирования пламен конденсированных систем (КС) с молекулярно-пучковой системой отбора пробы из зон горения, время-пролетным масс-спектрометром (ВПМС) МСХ-4 в качестве детектора пучка, камерой сгорания и системой сканирования зон горения;
- 2) система сбора данных с ВПМС и управления экспериментом на базе аппаратуры КАМАК и мини-ЭВМ «Саратов-2».

Установка для зондирования пламен КС включает камеру сгорания, сочлененную с одной стороны с «системой сканирования» зон горения образцов КС, которая предназначена для перемещения горящего образца со скоростью, большей скорости горения, относительно пробоотборника (кварцевый конус с отверстием при вершине $\sim 0,1$ мм). Одновременно с помощью термопары измеряется температура газа в месте отбора пробы. Из отобранной пробы формируется молекулярный пучок, который детектируется в ионном источнике ВПМС. Для учета фона рассеянных молекул пучка последний моделируется с помощью прерывателя (диск с прорезями, вращаемый мотором). По масс-спектрам проб, отобранных из различных точек зон горения и температурных измерений, могут быть найдены распределения концентраций реагирующих компонент и температуры в пламени, по которым могут быть определены механизм и кинетические константы элементарных реакций в пламени.

Устройство сканирования [5] служит для стабилизации поверхности горения относительно пробоотборника (что необходимо для увеличения точности измерения, возрастающей с увеличением времени отбора пробы), а также для автоматического (по заданной программе) изменения расстояния между пробоотборником и поверхностью горения. Перемещение образца осуществляется с помощью шаговых двигателей с шагом перемещения $1,25$ мкм; скорость перемещения до 5 мм/с.

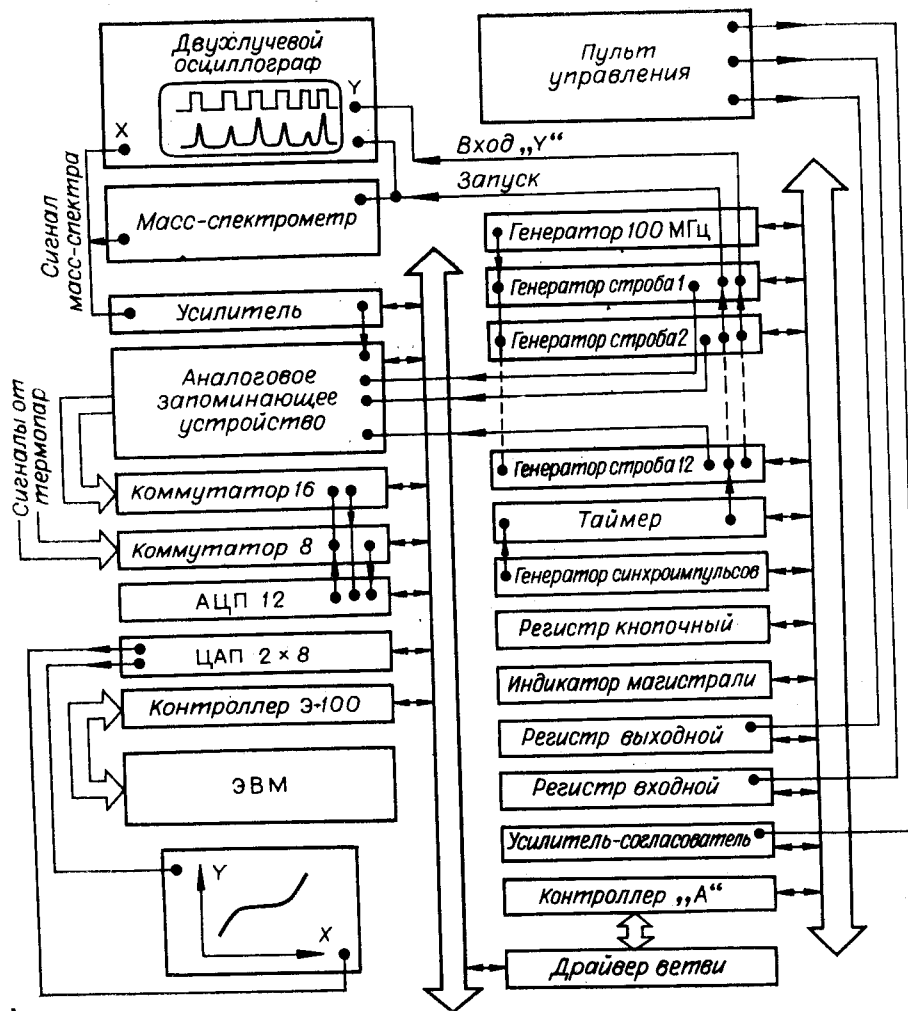


Рис. 2.

Установка может быть использована также при проведении термического анализа, при изучении кинетики термического разложения образцов КС (в том числе быстротекающих процессов). В этом случае камера сгорания сочленяется с устройством, аналогичным описанному в [3].

Автоматизированная система сбора данных и управления экспериментом состоит из ЭВМ типа «Саратов-2», стойки КАМАК с двумя крейтами и пультом управления, двухлучевого осциллографа С1-64, блока управления устройством сканирования, двухкоординатного самописца.

В крейтах КАМАК размещаются наборы блоков, предназначенные для решения следующих задач: сопряжения с ЭВМ; измерения интенсивностей пиков масс и температур; измерения задержек появления пиков масс относительно запускающего импульса, пропорциональных массовым числам; синхронизации; управления сканирующим механизмом. На рис. 2 представлена блок-схема системы автоматизации. Система работает следующим образом. Запуск ВПМС осуществляется от таймера. Этот сигнал поступает на входы запуска ВПМС, осциллографа и модули генератора строба. ВПМС выдает сигнал (масс-спектр), который поступает на вход импульсного усилителя, а также на первый вход осциллографа. С генератора 100 МГц сигнал поступает на входы тактовой частоты модулей генератора строба, каждый из которых генерирует строб с заданными задержкой относительно импульса запуска и длительностью. Строб-импульсы подаются на второй вход осциллографа и на

импульсные входы аналогового запоминающего устройства (АЗУ-16), куда поступает усиленный сигнал масс-спектра. В модуле АЗУ-16 происходит преобразование сигнала пика массы в постоянное напряжение, запоминаемое на время до 1 мс с точностью не хуже 0,1%. АЗУ является многоканальным устройством (16 каналов), что позволяет при наличии для каждого канала своего генератора строба вести параллельную обработку масс-спектра, запоминая, а затем преобразуя в цифровой эквивалент с помощью коммутатора и АЦП несколько пиков масс за одну развертку спектра ВПМС. Сигналы термо-ЭДС с термонпар поступают на вход «Коммутатора-8», с его выхода — на вход АЦП. Результаты измерения с АЦП считываются ЭВМ через контроллер.

Приведем краткие технические характеристики системы: число импульсных каналов 12; число температурных каналов 8; диапазон установки времени задержки строб-сигналов 0,03...160 мкс; длительность строб-сигнала 35...640 нс; дискретность задания временных интервалов 10 нс; программно изменяемый коэффициент усиления сигнала масс-спектра 4, 8, 16, 32; частота запуска масс-спектрометра до 100 кГц; диапазон частот работы шагового привода до 5 кГц; разрешающая способность и точность измерительного тракта системы не хуже 0,1%.

Управление работой системы может осуществляться в автоматическом (ручном) и автоматическом (по программе ЭВМ) режимах с пульта управления. На пульте расположены переключатели барабанного типа с цифровой индикацией, с помощью которых осуществляется установка и последующее занесение в память ЭВМ номеров опыта и канала, значений соответствующей ему задержки строб-импульса и его ширины. Здесь же расположены кнопки «Пуск» и «Останов» (служащие для пуска и останова программы, введенной в ЭВМ перед началом эксперимента), а также кнопки «Контроль» (для распечатки задержек строб-импульсов), «Калибровка» и «Предварительные измерения», о назначении которых будет сообщено ниже.

Программное обеспечение. Программные средства системы сбора и первичной обработки данных состоят из стандартного матобеспечения ЭВМ «Саратов» и набора тестирующих и рабочих программ управления, сбора и обработки информации, поступающей с время-пролетного масс-спектрометра. Все программы написаны на Макроассемблере. В пакет рабочих программ входят:

- 1) библиотека подпрограмм ввода-вывода на ЭПМ «Consul» и обращения к аппаратуре КАМАК;
- 2) программа, обслуживающая эксперимент, управляемый с пульта и с ЭПМ «Consul»;
- 3) программы обработки и вывода результатов эксперимента на печать и самописец;
- 4) тестирующие программы.

Программа, обслуживающая эксперимент, является основной. Она получает управляющие сигналы от экспериментатора через кнопки пульта управления и модули КАМАК. Блок-схема программы по сбору и обработке данных приведена на рис. 3. Программа имеет 3 адреса пуска (3 входа):

- 1 — первоначальный пуск для задания исследуемых массовых чисел (в кубе с блоком с плавающей запятой БПЗ);
- 2 — пуск со сбросом или инициализацией аппаратуры КАМАК и без задания исследуемых массовых чисел в случае, если они задавались в предыдущем эксперименте и меняться не будут;
- 3 — пуск без сброса в аппаратуре КАМАК в случае, если был останов после печати диагностики или распечатки данных, а предустановки в модулях КАМАК необходимо сохранить.

Команды управления программа получает с пульта от кнопок (далее отмечены номера, указанные на блок-схеме рис. 3 и соответствующие кнопкам на пульте): 1 — запись длительностей строба и задержек, считанных с пульта в контрольный ГС; 2 — занесение строба и задержки в

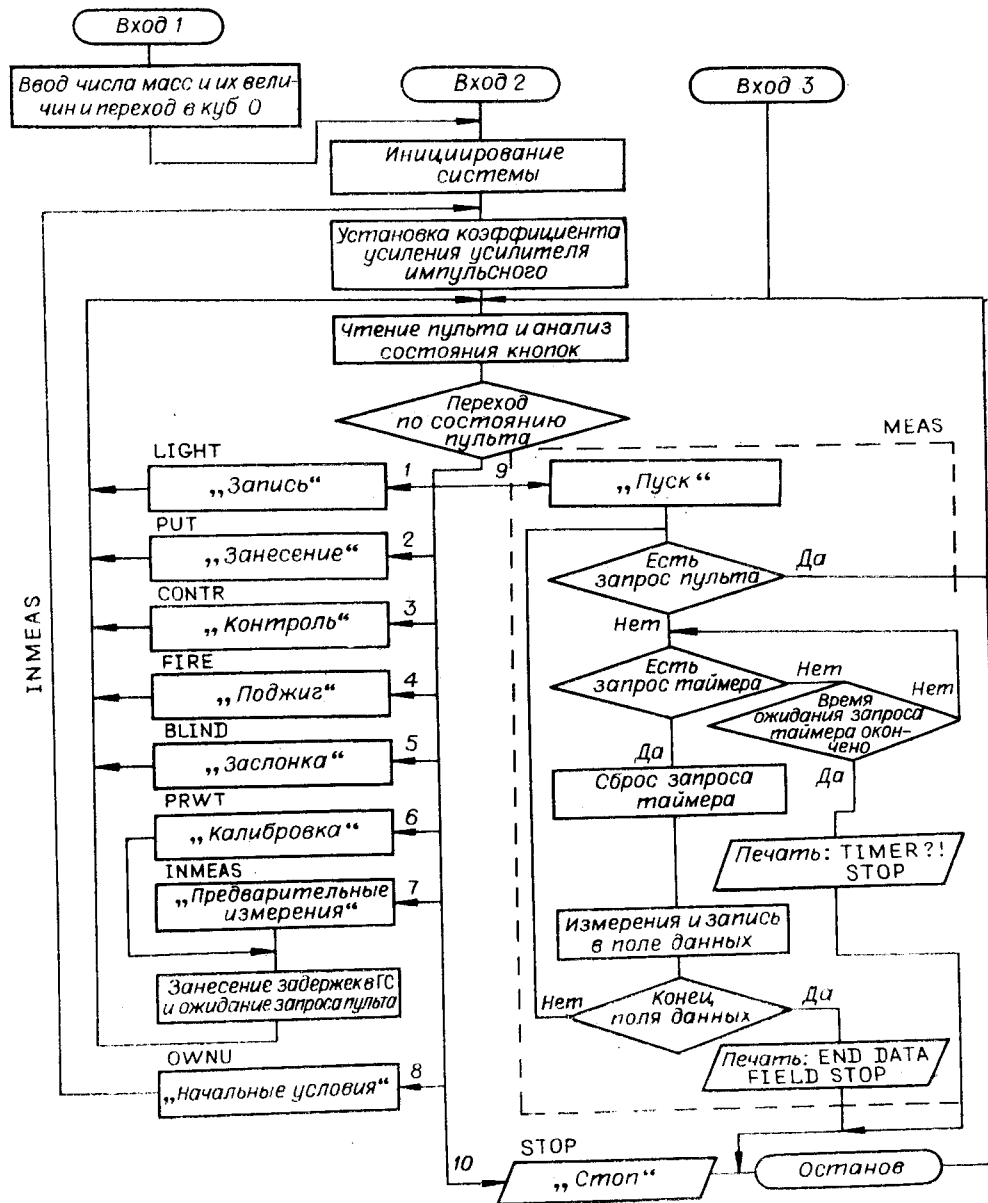


Рис. 3.

ГС, номер которого набран на пульте; 3 — печать значений строга и задержки по всем каналам (чтение ГС); 4 — печать FIRE — генерация импульса запуска системы поджига; 5 — анализ состояния заслонки и печать соответствующего сообщения; 6 — вычисление длительностей задержек для заданных масс m_i (в кубе с БПЗ); 7 — измерения ведутся в диалоге с оператором через ЭПМ; 8 — задание начальных условий; 9 — предустановка модулей и счетчиков в соответствии с заданием; 10 — печать STOP. Нажатие любой из этих кнопок вызывает генерацию запроса пульта. После чтения пульта программа осуществляет переход на одну из подпрограмм, после выполнения которой вновь читается пульт. Вход в подпрограмму «Измерение» (MEAS) осуществляется при нажатии кнопки «Пуск» на пульте, а выход — при нажатии кнопки, вызывающей появление запроса пульта, или при останове, вызванном концом поля данных или отсутствием запроса от таймера.

Подпрограмма «Занесение в контрольный генератор строба» (LIGHT) запускается после чтения пульта, когда ни одна из кнопок, вызывающих запрос пульта, не нажата. Подпрограмма позволяет экспериментатору с помощью осциллографа подобрать задержки для реперных пиков масс-спектра.

Подпрограмма «Занесение начальных условий» (OWNU) печатает значение основных параметров системы:

EXPERIMENT — дата или номер эксперимента;
 STRENG — коэффициент усиления (1, 4, 8, 16, 32);
 I CANAL — номера импульсных каналов (1 ÷ 12);
 T CANAL — номера температурных каналов (1 ÷ 8);
 SUM — число накопленных для усреднения результатов измерений (4, 8, 16, 32, 64, 128, 256);
 T STILL — время между двумя последовательными измерениями;

N FIELD — число кубов, отводимое под поля данных.
 Эта подпрограмма позволяет оператору-экспериментатору изменить значения параметров, если это необходимо.

Подпрограмма «Калибровка» (PRWT) выполняет расчеты для калибровки шкалы масс по формуле

$$\tau_i = \tau_1 + ((\tau_2 - \tau_1) / ((\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}))(\sqrt{m_i} - \sqrt{m_1})),$$

где m_1, m_2 — массовые числа реперных пиков; τ_1, τ_2 — задержки, экспериментально подобранные для реперных пиков по осциллографу; m_i — заданные для исследования оператором - экспериментатором ники масс (число их может достигать 40); τ_i — задержки строб-импульсов для заданных пиков масс, заносимые в генераторы стробов (ГС).

Подпрограмма «Предварительные измерения» (INMEAS) служит для определения перед основными измерениями относительной чувствительности по каналам, фона на исследуемых пиках масс и значения нулевой линии по всем каналам. Измерения ведутся в диалоге с оператором через ЭИМ «Consul»; результаты изме-

Пример диалога экспериментатора с ЭВМ и распечатки результатов эксперимента

ЧИСЛО MJ=8 2 32 20 10 44 36 67 83

EXPERIMENT 1901*

STRENG 32*

ICANAL 1#4 1#5*

TCANAL 0 ? 1*

SUM 256*

TSTILL 100*

NFIELD 1*

CONST 0*

? 1

+ 280

+ 1303

+ 1018

+ 701

+ 1539

+ 1386

+ 1914

+ 2137

EXPERIMENT 1901

ICANAL STROB DELAY

1 0.12. 0.2.11.13.

2 0.12. 0.6.0.3.

3 0.12. 0.5.6.10.

4 0.12. 0.7.7.14.

5 0.12. 0.8.5.8.

FIRE!!

EXPERIMENT 1901

STOP.

EXPERIMENT 1901

NFIELD=0 VADR=96

CONST 0*

I=14 1*

N 1 2 3 4 5 6

MJ 10 44 36 67 83 TEMP

T 701 1539 1386 1914 2136 0

I

1 -4 0 16 600 676 632

5 -4 0 485 536 254

6 -4 0 6 329 353 104

7 -4 0 15 212 217 56

9 -4 0 22 87 76 21

25 -4 0 15 100 107 313

26 -4 0 25 280 327 636

27 -4 0 22 471 551 770

28 -4 0 29 605 703 840

30 -4 0 26 735 844 841

39 -4 0 14 698 786 724

END DATA FIELD

STOP.

Рис. 4.

рений могут быть распечатаны. Результаты предварительных измерений используются в программах вывода для корректировки результатов измерений по импульсным каналам, выполненных подпрограммой «Измерения». Подпрограмма «Измерения» (MEAS) усредняет и заносит в память ЭВМ результаты измерений интенсивностей пиков масс (по импульсным каналам) и температур (по температурным каналам). Проводить измерения интенсивности пиков масс можно в широком диапазоне массовых чисел (до 40 пиков); при этом в генераторы стробов заносятся поочередно различные задержки t_i , рассчитанные подпрограммой «Калибровка» для заданного набора массовых чисел. Частота измерений изменяется. Время между двумя последовательными измерениями тем больше, чем больше задано пиков масс и чисел накоплений для усреднения результатов измерений.

Программы вывода результатов эксперимента на печать, на самописец (или электронный осциллограф) выполнены в двух вариантах: 1) вывод результатов измерений по всем пикам масс или каналам одновременно; 2) вывод результатов измерений для одного из пиков или каналов, номер которого печатается на ЭПМ «Consul». Программы позволяют выводить данные по частям в различных размерах и из различных мест поля данных. Для этого при выводе в ходе диалога с оператором задаются: параметр CONST — величина, на которую должны отличаться выводимые данные (хотя бы по одному из каналов) в двух соседних выводимых на печать измерениях, и параметр I — номер измерения, с которого следует печатать вывод данных. Кроме того, в программах вывода имеется возможность выводить результаты измерений по импульсным каналам с предварительным подсчетом их истинных значений по формуле, учитывающей фон и изменение нулевой линии в ходе эксперимента.

На рис. 4 приведен пример распечатки результатов одного из экспериментов.

Программные средства системы позволяют при одном-двух экспериментах получить информацию практически относительно всего масс-спектра исследуемой пробы и его изменения во время протекания исследуемого процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коробейничев О. П. Применение масс-спектрометрии для изучения структуры пламени и процессов горения.— Успехи химии, 1980, № 6.
2. Кинетическая масс-спектрометрия и ее аналитические применения: Сборник работ/Под ред. В. Л. Тальрозе.— М.: ИХФ АН СССР, 1979.
3. Коробейничев О. П. и др. Автоматизированная установка с время-пролетным масс-спектром для изучения динамики быстрых химических превращений.— ПТЭ, 1976, № 4.
4. Коробейничев О. П. и др. Автоматизированный масс-спектрометрический комплекс для исследования структуры пламени и проведения термического анализа.— Новосибирск: ИХКиГ СО АН СССР, 1981. (Препринт/АН СССР; Сиб. отд-ние, № 11.)
5. Коробейничев О. П. и др. Устройство для исследования процессов горения твердых топлив. (Автор. свид-во № 756 279).— БИ, 1980, № 30.

Поступила в редакцию 11 сентября 1981 г.