

MAREK ZIELIŃSKI, ROMAN S. DYGDALA, PRZEMYSŁAW PŁÓCIENNIK

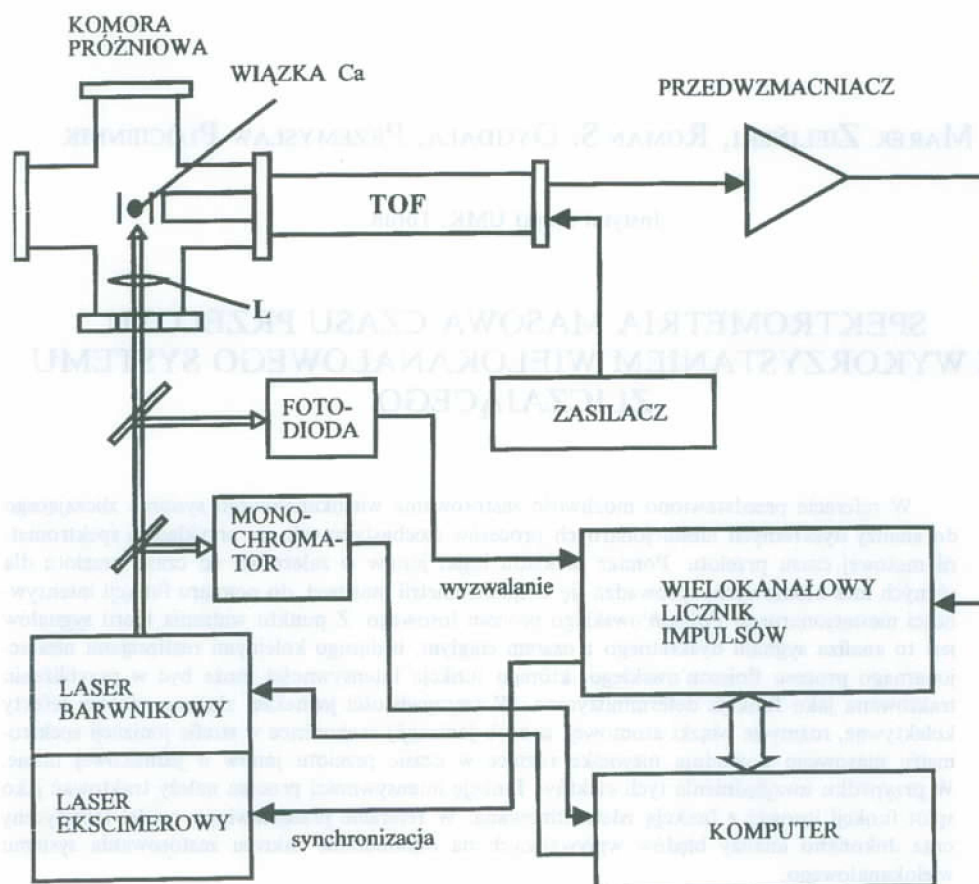
Instytut Fizyki UMK, Toruń

SPEKTROMETRIA MASOWA CZASU PRZELOTU Z WYKORZYSTANIEM WIELOKANAŁOWEGO SYSTEMU ZLICZAJĄCEGO

W referacie przedstawiono możliwość zastosowania wielokanałowego systemu zliczającego do analizy dyskretnych niestacjonarnych procesów stochastycznych, na przykładzie spektrometrii masowej czasu przelotu. Pomiar rozkładu ilości jonów w zależności od czasu przelotu dla różnych mas atomowych, sprowadza się w spektrometrii masowej, do pomiaru funkcji intensywności niestacjonarnego Poisson'owskiego procesu losowego. Z punktu widzenia teorii sygnałów jest to analiza sygnału dyskretnego z czasem ciągłym, będącego kolejnymi realizacjami niestacjonarnego procesu Poisson'owskiego, którego funkcja intensywności może być w przybliżeniu traktowana jako funkcja deterministyczna. W rzeczywistości jednakże, złożone procesy (efekty kolektywne, rozmycie wiązki atomowej, sposób jonizacji) zachodzące w strefie jonizacji spektrometru masowego powodują niewielkie różnice w czasie przelotu jonów o jednakowej masie. W przypadku uwzględnienia tych efektów, funkcję intensywności procesu należy traktować jako splot funkcji losowej z funkcją zdeterminowaną. W referacie przedstawiono model teoretyczny oraz dokonano analizy błędów wpływających na ograniczenie zakresu zastosowania systemu wielokanałowego.

1. WSTĘP

Pomiar rozkładu ilości jonów w zależności od czasu przelotu dla różnych mas atomowych, sprowadza się w spektrometrii masowej, do pomiaru funkcji intensywności niestacjonarnego Poisson'owskiego procesu losowego. Z punktu widzenia teorii sygnałów jest to analiza sygnału dyskretnego z czasem ciągłym, będącego kolejnymi realizacjami niestacjonarnego procesu Poisson'owskiego, którego funkcja intensywności może być w przybliżeniu traktowana jako funkcja deterministyczna. W rzeczywistości jednakże, złożone procesy (efekty kolektywne, rozmycie wiązki atomowej, sposób jonizacji) zachodzące w strefie jonizacji spektrometru masowego powodują niewielkie różnice w czasie przelotu jonów o jednakowej masie. W przypadku uwzględnienia tych efektów, funkcję intensywności procesu należy traktować jako splot funkcji losowej z funkcją zdeterminowaną. Schemat systemu pomiarowego wykorzystującego spektrometr masowy czasu przelotu (time-of-flight) przedstawiono [1, 2] na rys. 1.



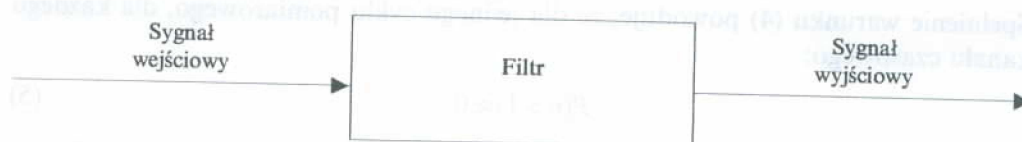
Rys. 1. Schemat systemu pomiarowego z wykorzystaniem spektrometru czasu przelotu

2. MODEL TEORETYCZNY

Ciąg impulsów na wyjściu detektora jonów, stanowi realizację dyskretnego procesu stochastycznego z czasem ciągłym poddanego filtracji, co pokazano na rys. 2 i rys. 3. Przyjmujemy, że prawdopodobieństwo $P(n; t_1, t_2)$ pojawienia się n impulsów w przedziale czasu (t_1, t_2) , reprezentujących jony na wyjściu detektora, którymi są płytki mikrokanałowe wyraża się zależnością:

$$P(n; t_1, t_2) = \frac{\left[\int_{t_1}^{t_2} \rho(t) dt \right]^n}{n!} \exp \left[- \int_{t_1}^{t_2} \rho(t) dt \right], \quad (1)$$

gdzie: $\rho(t)$ — funkcja intensywności procesu stochastycznego $J\{t_0; t > t_0\}$.

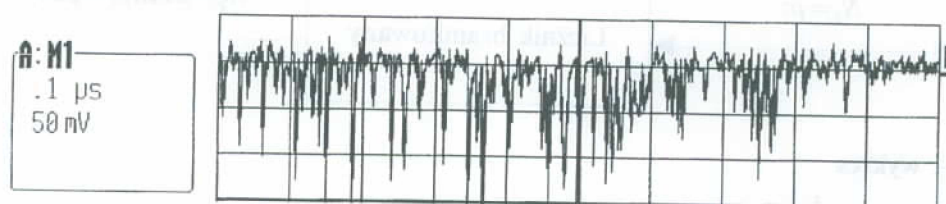


Rys. 2. Proces kształtowania sygnału wyjściowego z detektora jonów

a) sygnał idealny



b) sygnał rzeczywisty



Rys. 3. Sygnał idealny i rzeczywisty na wyjściu detektora jonów

Spektroskopia czasowo rozdzielcza czasu przelotu polega na odtworzeniu nieznanej funkcji intensywności $\rho(t)$ określonego procesu stochastycznego, niestacjonarnego $J\{t_0; t > t_0\}$. Przyjmując czas obserwacji procesu $\tau = t_2 - t_1$, taki że:

$$\rho(t) = \text{const} \quad \text{dla} \quad t \in (t_1, t_2), \quad (2)$$

prawdopodobieństwo pojawienia się n impulsów w tym czasie można zapisać w postaci:

$$P(n; t_1, \tau) = \frac{[\rho(t_1)\tau]^n}{n!} \exp[-\rho(t_1)\tau]. \quad (3)$$

Przy dużych i szybkich zmianach wartości funkcji intensywności $\rho(t)$, spełniając warunek (2) czas obserwacji procesu, w którym $\rho(t) = \text{const}$, staje się porównywalny z rozdzielczością systemu zliczającego Δt . Wpływ rozdzielczości systemu zliczającego na efekt zliczania impulsów o rozkładzie Poisson'a przedstawiono na rys. 4. Analizując wykres przedstawiony na rys. 4, można przyjąć, że maksymalna wartość funkcji intensywności $\rho(t)$ badanego procesu $J\{t_0; t > t_0\}$ powinna spełniać warunek:

$$\rho_{\max} < 0,35/\Delta t. \quad (4)$$

Spełnienie warunku (4) powoduje, że dla jednego cyklu pomiarowego, dla każdego kanału czasowego:

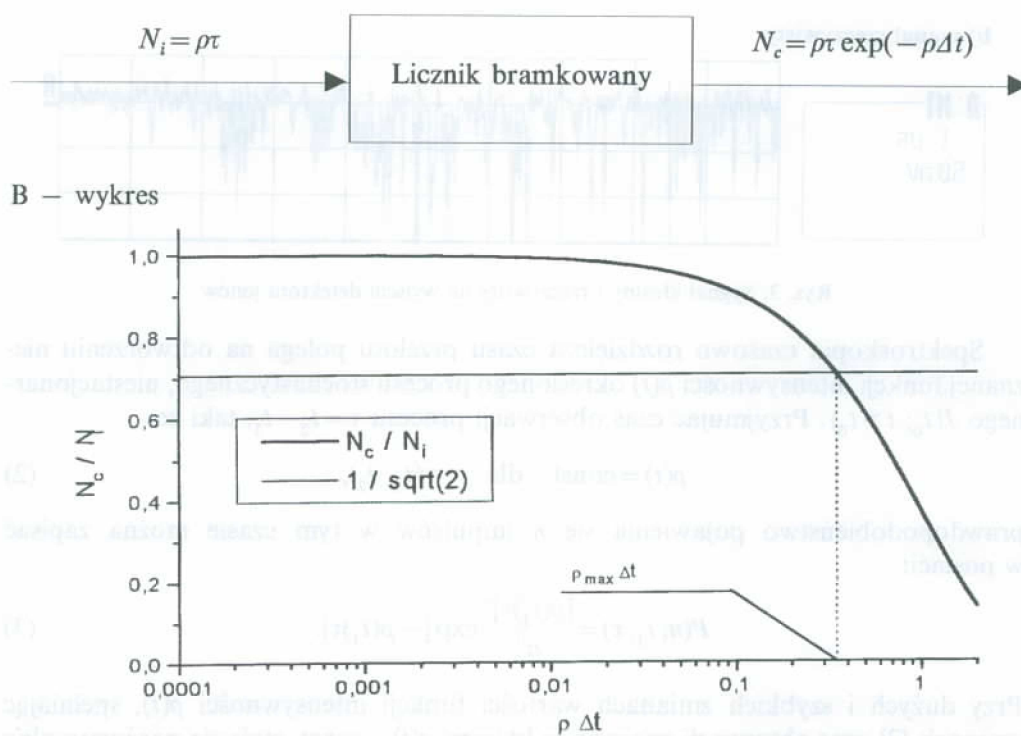
$$P(n > 1) \approx 0, \quad (5)$$

Dzieląc analizowany przedział czasu na C kanałów czasowych o jednakowej szerokości τ oraz zliczając M krotnie impulsy z detektora w każdym kanale czasowym, wartość oczekiwana liczby zliczeń dla poszczególnych kanałów czasowych wyraża się:

$$\bar{n}_c = \rho_c \tau M, \quad (6)$$

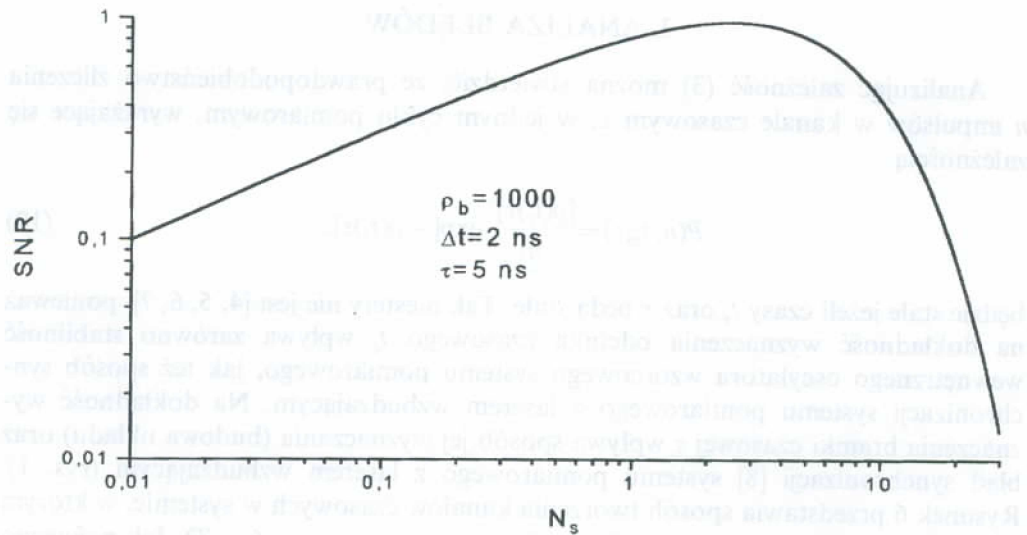
gdzie $c = 1, 2, \dots, C$.

Ponieważ $\rho_c \tau < 1$, wymagana jest zatem duża ilość cykli pomiarowych M (zwykle $M > 10^4$).



Rys. 4. Wpływ rozdzielczości systemu zliczającego na efekt zliczania. N_i – wartość średnia impulsów na wejściu systemu, N_c – wartość oczekiwana na wyjściu [3] (liczba zliczonych impulsów)

Wartość maksymalna funkcji intensywności procesu nie może być zbyt mała, ponieważ ma to niekorzystny wpływ na stosunek sygnału do szumu SNR , co przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Zależność stosunku sygnału do szumu w funkcji ilości impulsów sygnału N_s

Stosunek sygnału do szumu [4] dla pojedynczego cyklu pomiarowego i jednego kanału czasowego, wyraża zależność:

$$SNR = \frac{\sqrt{\rho_s \tau} \exp[-(\rho_s + \rho_b) \Delta t]}{\sqrt{\left(1 + \frac{\rho_b}{\rho_s}\right) \exp[-(\rho_s + \rho_b) \Delta t]}}. \quad (7)$$

gdzie: $\rho_b = N_b/\tau$, $\rho_s = N_s/\tau$, N_s , N_b – liczby impulsów reprezentujących sygnał i szum.

W przypadku, kiedy $\rho_b = N_b/\tau \rightarrow 0$ (przy zastosowaniu dyskryminatora wysokości impulsów) oraz system zliczający jest systemem o wysokiej rozdzielczości (małe Δt), wówczas dla jednego cyklu pomiarowego

$$SNR \cong \sqrt{\rho_s \tau}, \quad (8)$$

a dla M cykli

$$SNR \cong \sqrt{M \rho_s \tau}. \quad (9)$$

Ograniczenie funkcji intensywności dyskretnego procesu stochastycznego (łatwe do zrealizowania fizycznie) eliminuje wprowadzenie efektu nasycenia systemu zliczającego ale prowadzi do pogorszenia relacji sygnał szum lub zwiększenia liczby cykli pomiarowych (w celu przywrócenia poprzedniej jego wartości).

3. ANALIZA BŁĘDÓW

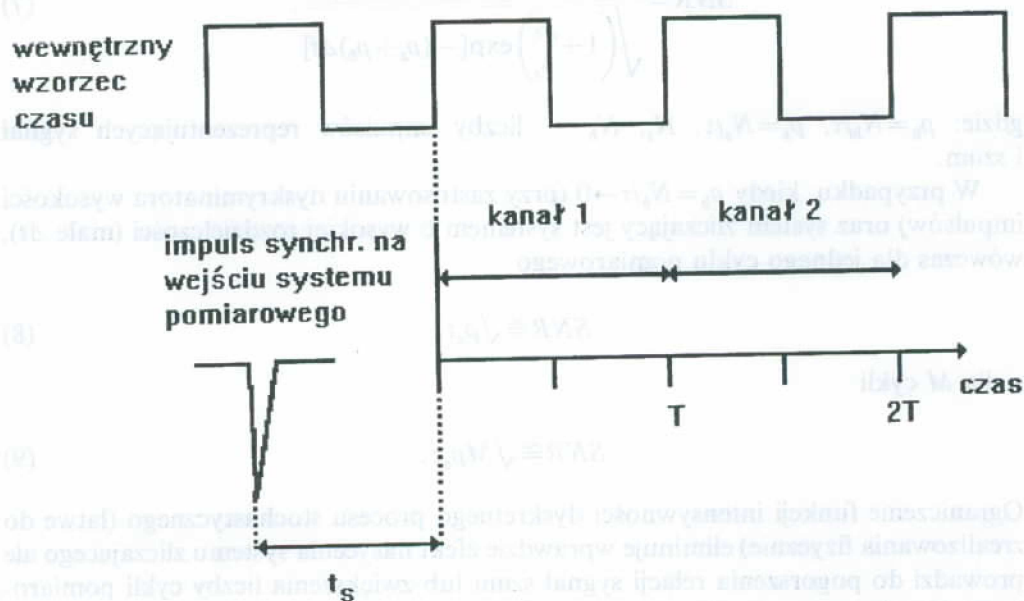
Analizując zależność (3) można stwierdzić, że prawdopodobieństwo zliczenia n impulsów w kanale czasowym c , w jednym cyklu pomiarowym, wyrażające się zależnością

$$P(n, t_c, \tau) = \frac{[\rho(t_c)\tau]^n}{n!} \exp[-\rho(t_c)\tau]. \quad (10)$$

będzie stałe jeżeli czasy t_c oraz τ będą stałe. Tak niestety nie jest [4, 5, 6, 7], ponieważ na dokładność wyznaczenia odcinka czasowego t_c wpływa zarówno stabilność wewnętrznego oscylatora wzorcowego systemu pomiarowego, jak też sposób synchronizacji systemu pomiarowego z laserem wzbudzającym. Na dokładność wyznaczenia bramki czasowej τ wpływa sposób jej wyznaczania (budowa układu) oraz błąd synchronizacji [8] systemu pomiarowego z laserem wzbudzającym (rys. 1). Rysunek 6 przedstawia sposób tworzenia kanałów czasowych w systemie, w którym szerokość bramki czasowej jest równa okresowi wzorca czasu ($\tau = T$). Jak pokazano na rys. 6, system pomiarowy jest zsynchronizowany [7] ze źródłem wzbudzenia w czasie

$$t_s = T_s + \varepsilon_s, \quad (11)$$

gdzie: T_s – stałe opóźnienie układu synchronizacji, stanowiące błąd systematyczny, łatwy do skompensowania, ε_s – błąd synchronizacji.



Rys. 6. Sposób tworzenia kanałów czasowych w systemie wielokanałowym

Czas t_c , stanowiący opóźnienie od momentu rozpoczęcia cyklu pomiarowego do początku kanału czasowego c może być wyrażony [7] w postaci:

$$t_c = \sum_{i=1}^{c-1} (T + S + \varepsilon_i), \quad (12)$$

gdzie: T – okres wzorca czasu (wartość średnia), S – błąd systematyczny wzorca, ε_i – błąd przypadkowy wzorca dla i -tego cyklu oscylatora.

Zależność (12) można przedstawić jako funkcję zmiennej losowej ε stanowiącej odchyłkę od wartości średniej T

$$t_c = (c-1)(T+S) + (c-1)\varepsilon. \quad (13)$$

Wariancję zmiennej losowej t_c można obliczyć z zależności:

$$\sigma_{t_c}^2 = \left(\frac{\partial t_c}{\partial \varepsilon} \right)^2 \sigma_\varepsilon^2 = (c-1)^2 \sigma_\varepsilon^2. \quad (14)$$

Gęstość prawdopodobieństwa zmiennej losowej t_c można wyrazić [7] w postaci:

$$p(t_c) = \frac{1}{(c-1)\sigma_\varepsilon\sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{[t_c - (c-1)T]^2}{2(c-1)^2\sigma_\varepsilon^2} \right\}. \quad (15)$$

Zmienna losowa t_c jest modyfikowana przez błąd synchronizacji ε_s według zależności:

$$t'_c = t_c + \varepsilon_s. \quad (16)$$

Przyjmując, że ε_s jest zmienną losową o rozkładzie normalnym, z wartością średnią równą zero i wariancją σ_s^2 zmienna losowa t'_c stanowi sumę rozkładów gaussowskich, a jej gęstość prawdopodobieństwa określa zależność [6]:

$$p(t'_c) = \frac{1}{\sqrt{2\pi[(c-1)^2\sigma_\varepsilon^2 + \sigma_s^2]}} \exp \left\{ -\frac{[t'_c - (c-1)T]^2}{2[(c-1)^2\sigma_\varepsilon^2 + \sigma_s^2]} \right\}. \quad (17)$$

Idealna funkcja bramki, wyrażona przez:

$$\Pi(t, c, T) = 1[t - (c-1)T] - 1[t - cT], \quad (18)$$

będzie modyfikowana przez funkcję $p(t'_c)$, co można wyrazić [7] w postaci splotu:

$$\Pi'(t, c, T) = \Pi(t, c, T) \otimes p(t'_c). \quad (19)$$

Modyfikacja funkcji bramki oznacza, że istnieje skończone prawdopodobieństwo przypisania impulsu wejściowego do niewłaściwego kanału czasowego. Jest ono tym większe im większa jest rozdzielczość systemu pomiarowego oraz im większa jest odległość kanału czasowego od impulsu wyzwalającego.

W rzeczywistym systemie pomiarowym szerokość bramki τ też nie jest stała [6]. Zmienia się ona wraz ze zmianą aktualnie zliczającego licznika, co można wyrazić:

$$\tau_k = \tau + \Delta\tau_k. \quad (20)$$

gdzie: $k=1,2,\dots,2K$, K – ilość liczników w grupie.

Błędy $\Delta\tau_k$ są błędami systematycznymi, które mogą być uśrednione, przez zastosowanie metody zmiennego przydziału liczników do kanałów czasowych. Błędy te modyfikują także efektywną funkcję bramki co można wyrazić:

$$\Pi_{ef}(t, \tau) = \frac{1}{2K} \int_1^{2K} \Pi(t, k, \tau_k) dk. \quad (21)$$

Stosując metodę zmiennego przydziału liczników do kanałów czasowych uzyskuje się jednakowe prawdopodobieństwo błędnego przypisania impulsu dla wszystkich kanałów czasowych [9].

4. PODSUMOWANIE

Cyfrowe systemy zliczające o wysokiej rozdzielczości mogą być stosowane do analizy dyskretnych niestacjonarnych procesów stochastycznych, co znajduje szczególne zastosowanie w systemach spektrometrii czasowo rozdzielczej [1, 8]. Błąd wyznaczenia funkcji intensywności procesu nie jest stały w całym analizowanym zakresie, aczkolwiek można go oszacować, znając stabilność generatora wzorcowego, rozdzielczość systemu zliczającego oraz efektywną funkcję bramki systemu zliczającego.

Pracę zrealizowano w ramach grantu KBN, Nr 8T10C 028 10.

LITERATURA

1. M. Zieliński, M. Karasek and R.S. Dygdała, *Fast, real-time multichannel scaler, construction and applications*, Rev. Sci. Instrum., 67, (3325–3331), 1996.
2. M. Zieliński, M. Karasek, P. Płóciennik and R.S. Dygdała, *Digital acquisition of the signals in atomic physic experiments*, EGAS (382–383), July 1996, Gratz.
3. Jenkins A., Gould R.W. and Gedcke D., *Quantitative X-Ray Spectrometry*, Marcel Dekker, New York, 1995.
4. M. Zieliński, M. Karasek, P. Płóciennik and R.S. Dygdała, *Digital gated single particle counting systems, design and applications*, Metrologia i Systemy Pomiarowe, 3, 1996..
5. M. Zieliński, R.S. Dygdała, P. Płóciennik and M. Karasek, *Counting errors protections in a real-time multichannel scaler*, praca będzie opublikowana w: Metr. i Sys. Pom. T: IV 3–4, 1997 (223–234)
6. M. Zieliński, R.S. Dygdała and P. Płóciennik, *Counting errors in a real-time multichannel scaler*, Rev. Sci. Instr. 69, (1), 1998, (299–305).
7. M. Zieliński, *Digital gated single-particle counting system, the errors analysis*, praca będzie opublikowana w IEEE Transaction on Instrumentation and Measurement.

8. M. Zieliński, P. Płóciennik, K. Karasek and A. Zawadzka, *System monitorowania dla spektrometru masowego czasu przelotu (time-of-flight)*, Konf. Automation 97 Warszawa 1997, Marzec, T. 2, str. 428.
9. M. Zieliński, P. Płóciennik, A. Zawadzka i R.S. Dygdała, *Wielokanałowy system zliczania fotonów i jonów, pracujący w czasie rzeczywistym*, Konf. Metrologia Wspomagana Komputerowo, Zegrze, 1997 Maj, T 3, str. 125.

THE TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETRY USING THE REAL-TIME MULTICHANNEL SCALER

S u m m a r y

An example of analysis of non-stationary, discrete random processes, occurring for the time-of-flight mass spectrometry is presented. The measurement of the ions distribution as a function of time of flight resolves itself into the analysis of the discrete signal with continuous time. Such a signal consists of successive realisations of non-stationary Poisson's random process. Moreover, the intensity function of such a process can be accepted as determined function (in case if the collective effects and process of ionisation is not taken into account). During very precise analysis the intensity function should be considered as a convolution of the determined and random functions. The case of employing the real-time multichannel scaler is described. Theoretical model is shown. The error analysis and limits of this method are discussed.