

文章编号 1004-924X(2008)08-1403-08

质谱熔样系统的研究与改进

卢慧卿, 王宝光, 晁中元, 李亚标

(天津大学 精密仪器与光电子工程学院 精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072)

摘要: 为了提高质谱仪熔样系统的熔样精度、效率和自动化程度, 以惰性气体同位素质谱仪为实验对象, 对熔样系统的智能化进行研究。完成了激光熔样系统中二维样品台的重新设计, 石墨炉进样系统的自动化设计。设计了一系列控制子程序, 并对视觉系统进行了标定。标定后的激光熔样系统有很高的精度, 重复性误差为 0.005 mm。实验结果表明, 改造后的熔样系统有很好的稳定性, 提高了效率。

关键词: 质谱仪; 激光熔样系统; 标定; 智能化

中图分类号: TH843 **文献标识码:** A

Study and improvement on ablation system in mass spectrograph

LU Hui-qing, WANG Bao-guang, CHAO Zhong-yuan, LI Ya-biao

(State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instrument,
Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In order to improve the ablation precision, efficiency and the automation of Laser Ablation System(LAS) in Mass Spectrograph(MS), the intelligentization of laser ablation system was studied in MS by taking inert gas isotope-MS as an experimental subject. A two-dimensional sample worktable was redesigned, the automation of graphite furnace injection system was also given. A series of control subroutines were designed to calibrate the vision system. After calibration, the laser ablation system is very accurate, the maximal repeatability error of auto-focus is 0.005 mm. The experimental results show that new system has a higher stability and work efficiency.

Key words: Mass Spectrograph (MS); Laser Ablation System(LAS); calibration; intelligentization

1 引言

质谱仪测量系统中各模块集中控制及其智能化改造是近期发展趋势, 而熔样模块在质谱系统改造中常被视为主要研究和重点改造项目。激光熔样模块作为一个独立系统, 除了应用于质谱仪外, 在地质学的其它仪器及学科、行业中也广泛应

用, 其智能化改造有重大的社会效益和经济效益。

目前许多国外惰性气体同位素实验室都实现了测量系统自动化, 国内除北京大学⁴⁰Ar/³⁹Ar实验室移植美国伯克利年代学中心自动测量系统以外, 其他惰性气体实验室依赖进口。中国科学院地质与地球物理研究所联合天津大学共同合作研究“中国科学院科研仪器创新研制项目——智能化气体同位素测量系统研制”, 项目包括的惰性气

收稿日期: 2007-12-05; 修订日期: 2008-02-22.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 59875066)

体同位素测量系统由熔样系统(含激光熔样系统和石墨炉熔样系统)、纯化系统和质谱系统三部分组成。

激光熔样系统一般由激光系统、二维样品台、显微观察系统和计算机系统组成。激光系统是产生和传输激光的环节;二维样品台是指能装载样品,并能在 xy 二维方向上做精密运动的工作台;显微观察系统是指用于显微观察样品和监视激光熔样过程的视觉系统;计算机系统是激光熔样系统数据通信、处理和控制的单元。

激光熔样系统是一种常见甚至必备的熔样装置,其工作原理为:将固体样品制成片状置于样品台上,样品表面处于激光束聚焦点上,激光以一定能量和频率轰击样品时,能在样品上产生一个一定直径和深度的小坑,使样品只消耗极少量就可以气化,并被送入下一析出或纯化环节,进而进入离子源及质谱系统^[1-3]。本课题中所用到的两套激光熔样系统由美国 New Wave Research 公司提供,其型号分别为 UP213 和 MIR10。

石墨炉是将样品用进样器定量注入到石墨管中,并以石墨管作为电阻发热体,通电后迅速升温,使试样达到原子化的目的。石墨炉熔样系统主要由进样系统和石墨炉组成,目前进样系统为圣诞树装置,只能对单样品进行测试,不能满足长时间自动连续工作的设计要求,需要增设高温环境下自动送样系统^[4]。

智能化惰性气体测量系统的主要任务包括激光熔样系统智能化、石墨炉熔样系统自动化、纯化系统自动化和测量系统集中智能化控制四个方面,本文主要介绍对熔样系统的自动化智能化。

2 熔样系统智能化设计

熔样系统在质谱分析中处于第一进样工序,属于智能化研究的关键环节,故对它的研究非常重要。本质谱系统中的熔样系统主要有激光熔样系统和石墨炉熔样系统,下面介绍对自动化智能化的硬件改造与控制。

2.1 二维样品台的设计

在硬件上,激光系统及显微观察系统均不需更换且不宜更换,只有二维样品台需要重新设计。原有的二维样品台运动范围小,二维定位精度也不高,所以为适应激光熔样系统更大的二维运动

范围需要和原有组件及新设计的样品室结构,设计了一套二维工作台,既可手动控制位移,又可通过计算机程序控制运行,并通过安装光栅尺实现二维台的精密定位,如图 1 所示。

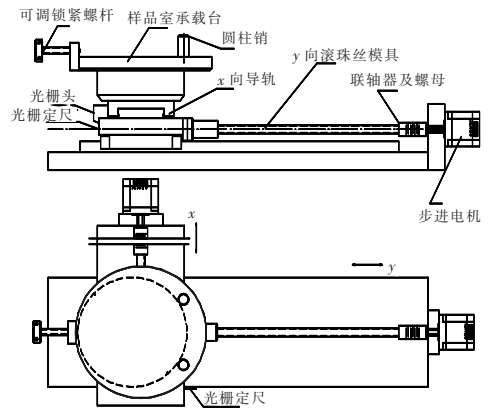


图 1 二维工作台的结构设计

Fig. 1 Framework of two-dimensional sample worktable

该二维工作台采用二维 x 型精密导轨进行运动导向,采用精密滚珠丝杠传递运动。 x 导轨与 y 向滚珠丝杠通过联轴器与步进电机相连,在驱动器的驱动下,电机按预先编制的程序指令转动。丝杠的转动变为样品室承载台的稳定平移。在 x 与 y 向导轨的侧面安装高精度光栅尺副作为工作台位移运动的基准器件。

样品室承载台为圆形,其表面设置有两个圆柱销,局部详图如图 2 所示。圆柱销和可调旋紧螺杆对圆形激光样品室盘构成 V 型定位并锁紧。样品室承载台上可放置 $\phi 85 \sim 110$ mm 的样品室,当使用不同样品室时,只需在圆柱销上装卸两个

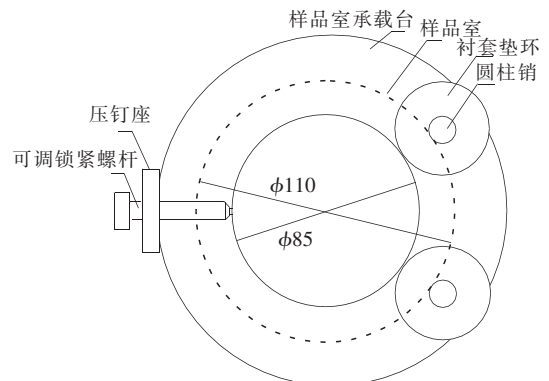


图 2 样品室承载台的结构设计

Fig. 2 Framework of sample platform

衬套垫环即可。这种设计使换样过程操作起来简单易行,并很好地达到使用要求。

2.2 石墨炉进样系统的设计

原有石墨炉进样系统是圣诞树,如图 3 所示,样品放于玻璃管内,熔样时用磁铁推动样品进入样品盘,下接石墨炉。因为进样需要工作人员手动操作,且换样时要再到现场重复此动作,所以现有圣诞树装置只能对单样品进行测试,不能满足长时间自动连续工作的设计要求,因此需要增设高温环境下自动送样系统。目前自动送样装置国际上没有成熟可用的商品,根据需要,本文研制了自动送样装置,如图 4 所示。



图 3 圣诞树进样装置

Fig. 3 Equipment of "Christmas tree"

样品转台位于上下法兰之间,四周均匀的分布有通孔,用于放置样品,下法兰上有一通孔接石墨炉。步进电机通过连轴器和拨轴控制样品转台的转动,电机的主轴上装有定位盘,上面开有的小孔分别对应于样品转盘上的样品孔。定位盘一侧装有 U 型定位传感器,根据定位盘的转动发出信号,控制电机的运行和停止。当样品盘上的通孔转至下法兰上的通孔时,即样品盘通孔和法兰接石墨炉的通孔对齐时,定位盘通知传感器发出命令,电机停止,样品由通孔掉入石墨炉。石墨炉开始工作,电机保持停止状态,等候下次进样时计算机发出的转动命令,然后重复上次的工作。

电机由滑动压紧销固定于支架上,支架通过定位销固定在上法兰。当熔样前给装置高温加热降低本底时,支架以上部分可以方便拆除。上法兰的一侧有观察窗安装孔,观察窗便于工作人员随时观察样品状况。另一侧有装样孔,可以将原圣诞树安装于此,用于给样品盘装样。

2.3 激光熔样视觉系统标定

激光熔样系统的视觉系统除了起观察矿物作用外,更重要的是利用二维图像定位和光栅定位一起形成激光熔样系统的二维坐标系,它的二维空间坐标系由其本身的仪器坐标系和图像坐标系组成。计算机中的图像信息由 CCD 摄像机采集而来,以像素为单位,要将此图像由像素单位转换为实际距离单位才能被用坐标系位置参考,这个转换关系的求解过程,就是摄像机的标定过程。

CCD 摄像机的标定实际上就是求解物面和像面的坐标转换关系,它通常是先建立一个与仪器坐标系平行的标准坐标系,这个标准坐标系能提供标准的物面位置参照,通过拾取图像特征的办法可以求得该标准物面位置参照在计算机图像上的像素位置表达,通过建立一定的模型和换算,则可以计算出图像像面和实际物面的坐标转换关系。

在此设计了一种简单易行的标定模型,记物坐标平面为 $x-y$,以计算机图像的左上角为原点,横向为 x_D 轴,竖向为 y_D 轴,建立计算机图像坐标系 x_D-y_D 。图像中某点的图像坐标 (x_D, y_D) 与物面坐标系的坐标 (x, y) 的关系式为:

$$\begin{cases} x = (b_2 x_D - a_2 y_D - a_0 b_2 + b_0 a_2) / (a_1 b_2 - b_1 a_2) \\ y = (b_1 x_D - a_1 y_D - a_0 b_1 + b_0 a_1) / (b_1 a_2 - a_1 b_2) \end{cases}$$

标定时驱动承载标把件的二维样品台在导轨

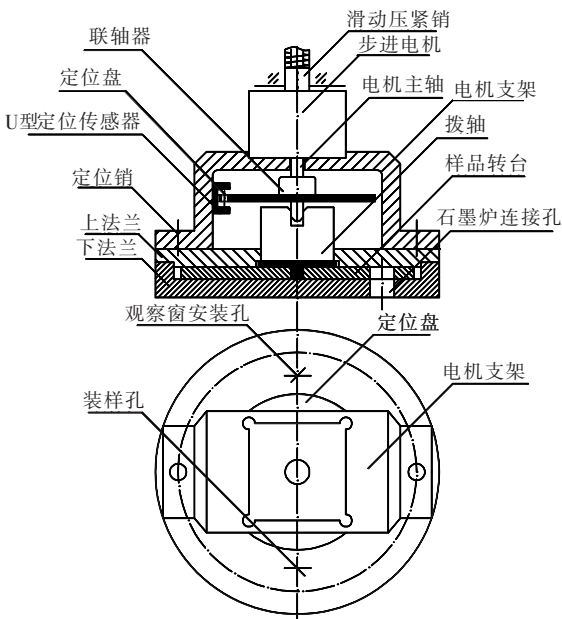


图 4 石墨炉进样系统结构设计

Fig. 4 Framework of furnace injection system

上移动(该位移通过光栅尺记录),使标定特征点在不同位置成像。也就是说,在物面移动特征标志,由精密光栅尺的位置反馈提供物面的标准位置参照;对应地,在计算机图像中以同一标定特征点的不同成像位置的像素坐标来提供像面位置参照。因为标定点数较多,大于待标定参数,所以标定方程组是一个超定位线性方程组。利用最小二乘法可以求出参数 $a_0, a_1, a_2, b_0, b_1, b_2$ 。

激光熔样系统中成像系统的光源采用的是折射光,物面的反射度对成像效果影响很大。经过多次实验,紫外激光系统中,灰白面上的直径为 1 mm 的黑色激光打印圆可以很好地成像,反射影响很小,圆的边缘度很整齐。而 CO_2 激光器中,成像系统的视场较大,放大倍数可调,浅色纸张上的实心句点就可很好地成像。经过研究和比较,最终决定用直径 1 mm 的激光打印圆进行摄像机的标定。示意图见图 5。

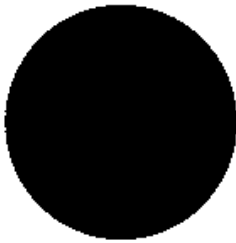


图 5 摄像机标定用标准圆图

Fig. 5 Calibration standard round

首先使标准圆作为标定特征点成像于像面适当位置,然后驱动承载该特征的二维样品台在导轨上移动,使标定特征点在不同位置成像,标定区

域选择图像中心畸变较小的部分^[5]。按上述原理做标定实验,在计算机的成像区域内记录 9 个位置点坐标对(光栅尺提供的仪器坐标和图像提供的像面坐标),即可按上述公式计算出 $a_0, a_1, a_2, b_0, b_1, b_2$ 。特征点在像面上的位置如图 6 所示。以 UP213 激光系统为例,对摄像机共进行三次标定,求参数的平均值以提高精度。标定结果如表 1 所示, Center x 和 Center y 为屏幕中心在系统坐标系中的坐标。

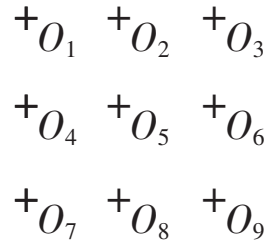


图 6 标定特征点

Fig. 6 Feature points of calibration

系统标定的精度直接决定了系统熔样的准确度,为此对标定后的系统进行了重复性实验,以验证此标定方法的可行性与准确性。利用样品盘进行重复性实验,设定中间小槽为零位,选择左下方同排端点处即第二个小槽为目标,运行程序。当目标点移至屏幕中心点后,记录此时目标点的系统坐标(x, y)。然后系统归零位,重复以上操作 5 次,记录 5 组目标点的坐标,计算 x 和 y 的 5 次数据的最大值与最小值之差的绝对值,取两者中较大值作为激光视觉系统的重复性误差。实验数据如表 2 所示。

表 1 系统标定实验数据

Tab. 1 Data of system calibration

测量次数	1	2	3	平均
a_0	982.524 142	982.123 258	982.916 471	982.521 290
a_1	603.753 000	603.082 090	604.391 507	603.742 199
a_2	-2.628 522	-2.983 517	-2.297 426	-2.636 488
b_0	23 655.385 216	23 654.265 731	23 656.467 123	23 655.372 690
b_1	-2.921 187	-3.151624	-2.715 134	-2.929 315
b_2	609.000 000	608.209 100	609.814 070	609.007 723
Center x	0.118 583	0.143 176	0.092 423	0.118 061
Center y	0.181 481	0.162 275 1	0.200 143	0.181 299 7

表 2 系统重复性实验数据(单位:mm)

Tab.2 Data of system repeated experiment (Unit: mm)

	1	2	3	4	5	$ \Delta x_{\max} $	$ \Delta y_{\max} $
x	-6.427	-6.425	-6.429	-6.425	-6.430	0.005	—
y	3.734	3.733	3.736	3.735	3.733	—	0.003
重复性误差	—	—	—	—	—	—	0.005

由表 2 可知,系统的重复性误差最大值为 0.005 mm,即 5.0 μm ,这相对于系统 $\pm 10 \mu\text{m}$ 的最大定位误差要求是非常小的,完全符合使用标准。

3 熔样系统控制软件的设计

在此只介绍对复杂的激光熔样系统的控制。通过考察分析激光熔样系统的硬件结构及参考产品手册,可知激光熔样系统由激光模块、能量模块和控制模块三部分组成^[6]。其中控制模块是一个底层控制中心,包含命令处理单元和各种控制电

机,通过这个模块可以响应由串口发来的命令,对激光器、二维样品台、CCD 摄像头、光源、气阀等部件进行控制,并由串口返回值。

软件设计采用 LabVIEW,最初,采用程序链接的方式进行系统控制。控制模块的通讯方式为串口(RS-232),激光系统的配套软件“Laser Ablation”程序的所有功能都是通过串口发送命令至该模块,由该模块处理命令并执行。在获得激光熔样系统的串口通信协议的前提下,可以按此协议设计程序由串口发送命令及接收返回值,从而控制激光熔样系统,控制界面如图 7 所示。

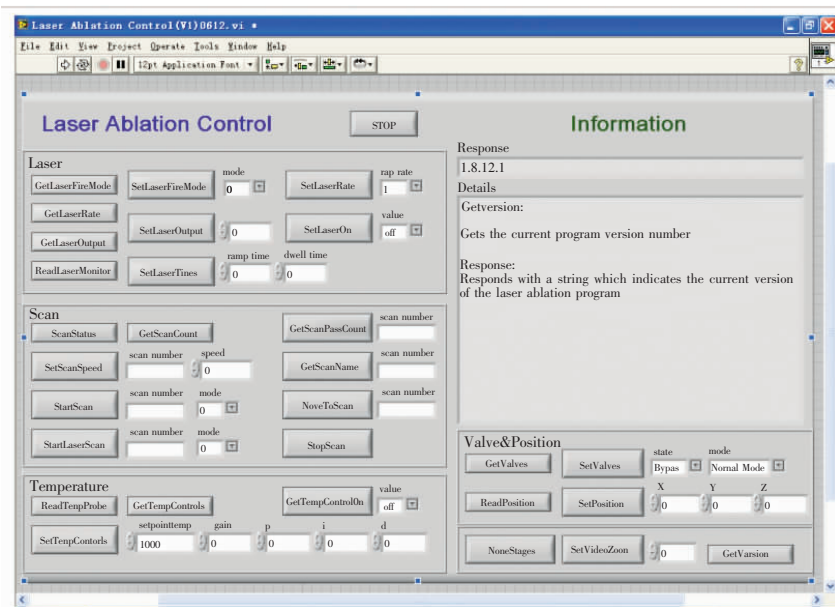


图 7 激光系统控制程序界面

Fig.7 Control program interface of laser system

随着研究和实验的深入,发现“Laser Ablation”程序预留的接口函数有限,有些功能不能通过这种方式实现,因此程序链接是不可行的。然而 New Wave 公司不提供上述串口协议,因此采取了硬件破解的方法获取^[7]。考虑到系统各组件控制在总程序设计中只是基本控制功能调用,首

先按协议将系统通过串口控制的功能集成设计到一个专用串口读写子 VI 中^[8]。调用这个子 VI,只需令相应的命令作为输入即可方便地实现系统控制和状态查询。在此基础上,设计了启动时初始化和退出时资源释放的子 VI,以满足后续总程序的方便调用。初始化前面板如图 8 所示。

系统初始化子 VI 的主要任务是启动系统并将一些初始设置工作按序执行。通过设计初始化

为系统主程序的智能化设计打下了坚实的基础。

激光熔样系统主程序以实现智能化熔样为目的,针对视觉观察、运动控制、激光设置、采样点拾取、自动及手动熔样等过程设计了一系列功能,下面进行详细介绍。

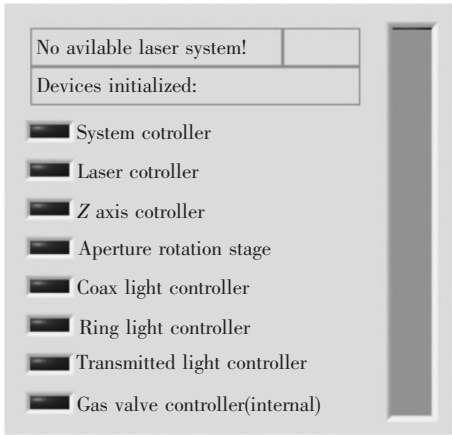


图 8 初始化前面板

Fig. 8 Front panel of initialization

(1)实时显示:实时显示摄像头位置坐标、二维样品台的二维坐标、摄像机实时图像、实时图像的调焦评价值、激光系统及程序运行状态等。

(2)运动控制:控制摄像头上下、二维样品台在二维方向以连续或步进方式移动。

(3)自动调焦:自动调整摄像头的 z 向位置,使样品台处于摄像机焦面上,视场图像也最清晰。

(4)系统标定:将视场移至标定标志处,自动完成摄像机标定,以获得图像像素坐标转为系统实际坐标的转换参数;或完成零位标定,获得样品台中各样品槽中心坐标转换参数。

(5)激光系统设置:设置激光模式、频率、能量输出范围等参数;设置激光快门开关、光源种类、光源亮度;将设置状态按模式储存。

及资源释放子 VI,可以将主程序模块化,优化程序结构。经过反复测试,自行设计子 VI 在主程序中应用的方法能独立良好地完成相应的任务,

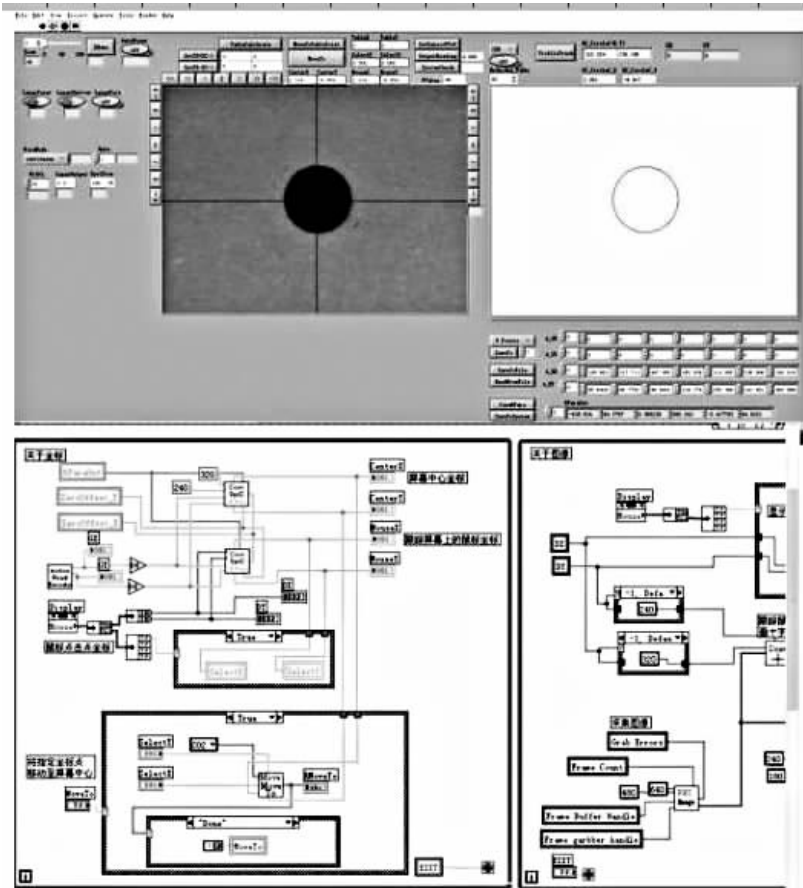


图 9 总控制程序

Fig. 9 Control general program

(6)手动熔样:手动操作各个设备,利用观察系统、运动控制系统等人工选择熔样点,并将之移动至视场中心,逐个完成用户自行定义的熔样点。

(7)拾取采样点:利用观察系统、运动控制系统等在图像中用鼠标手动点击选择采样点。

(8)编辑工作路径:根据储存的各个点信息编辑采样点的熔样顺序,由此定义熔样工作路径。

(9)按工作路径熔样:通过设置是否开启激光,完成预览熔样过程或按工作路径熔样。

(10)全自动熔样:利用设计的智能识别采样点程序选择熔样位置,通过设置是否开启激光,完成该过程的预览或熔样。

总程序如图9所示,程序前面板大致有三个分区组成。程序界面左方为激光系统状态的设置及控制部分,在这里有手动熔样全过程的所有操作;中间为图像实时显示及相关坐标、调焦评价显示及三维运动控制等,在这里可以调整图像以观察样品;右方为标定时图像处理显示界面和控制等,在这里可以控制记录标定位置坐标。总程序已经过多次运行,可以很好且稳定地实现熔样,经验证,具有很高的精度,并且很大程度上提高了熔样效率。

4 结 论

目前,惰性气体同位素测量系统中熔样系统

(含激光熔样系统和石墨炉熔样系统)、纯化系统和质谱系统三部分均已商品化,各自控制相对独立,这使得测量过程中对它们的操作和监视全部需要手动分散进行,工作效率低下。并且,商品化的仪器系统存在一定的设计缺陷。就熔样系统,许多质谱实验室的激光熔样系统二维定位精度和摄像机调焦精度不高,熔样工作通常只能靠手动瞄准、逐个熔样,其精度和效率都不能满足目前质谱仪智能化发展的需要。

实现熔样系统及整个质谱系统的智能化固然可以完全通过移植国外实验室自动化技术来实现,人力和时间可能会节省一些,但长远考虑,这会使各项关键技术受制于人,不符合国家倡导的技术创新要求,且会阻碍将来该仪器的进一步智能化研究。通过自行设计不仅能使仪器符合自身的使用需要,形成自己的技术及自主知识产权,也为仪器的持续改进奠定了基础。

改造后的熔样系统有很高的精度,标定重复性误差最大值为 0.005 mm ,即 $5.0\ \mu\text{m}$,这相对于系统 $\pm 10\ \mu\text{m}$ 的最大定位误差要求是非常小的,完全符合使用标准。经过相应实验的验证,新的熔样系统可以稳定地工作,并提高了熔样效率。智能化熔样系统的实现,不仅能满足本课题所涉及的惰性气体同位素测量系统智能化研究需要,还能作为一种技术经验广泛应用于其它同类实验室相关仪器的智能化改造上。

参考文献:

- [1] 闫毓禾,钟敏霖.高功率激光加工及其应用[M].天津:天津科学技术出版社,1994:7-16.
YAN Y H, ZHONG M L. *High-power Laser Processing and Its Application* [M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Publishing House, 1994:7-16. (in Chinese)
- [2] SYLVESTER P. 地球科学中的激光剥蚀-ICPMS原理和应用[M].北京:地质出版社,2003:29-43.
SUTVESTER P. *The Principle and Application of Laser Ablation - ICPMS in Earth Science* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003:29-43. (in Chinese)
- [3] 任曼.地球化学样品中铂族元素分析方法的研究—以铬铁矿为例[D].北京:中国科学院地球化学研究所,2003.
REN M. Study of the analysis method of geochemical samples PGE—chromite as an example [D]. Beijing: Institute Geochemistry of the Chinese Academy of Sciences, 2003. (in Chinese)
- [4] MCDUGALL I, HARRISON T M. *Geochronology and Thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Method* [M]. Oxford: Oxford University Press, 1999.
- [5] 冈萨雷斯.数字图像处理[M].北京:电子工业出版社,2006.
GONZALEZ R C. *Digital Image Processing* [M]. Beijing: Electronics Industry Publishing House, 2006. (in Chinese)
- [6] New Wave Research Inc. *UP Nd : YAG Laser Ablation Systems Manual* [M]. New Wave Research Inc, 2001.

- [7] 李肇庆, 韩涛. 串行端口技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004.
LI ZH Q, HAN T. *Serial Port Technology*[M]. Beijing: Defense Industry Press, 2004. (in Chinese)
- [8] 陈明, 王颖. 基于 LabVIEW 7 Express 的串行口通信编程 [J]. 现代电子技术, 2004, 175(8): 52-54.
CHEN M, WANG Y. The serial port communication programming based on LabVIEW 7 express [J]. *Modern Electronic Technology*, 2004, 175(8): 52-54. (in Chinese)

作者简介: 卢慧卿(1980—), 女, 博士, 主要从事测试计量技术及仪器、图象处理等方面的研究。E-mail: luhuiqing4532@163.com

导师简介: 王宝光(1946—), 教授、博士生导师, 主要从事测试计量技术及仪器、图象处理等方面的研究。E-mail: wbg@tju.edu.cn

● 下期预告

用大面阵 CCD 实现全日面像自动导行

肖 江, 胡柯良, 林佳本, 申 基, 邓元勇
(中国科学院 国家天文台, 北京 100012)

介绍了基于质心算法并用大面阵 CCD 实现的全日面磁场望远镜的自动跟踪与导行技术。该方法利用具有高实时处理能力的嵌入式终端设备计算和处理太阳质心数据, 构成高精度的位置环导行系统, 同时对 CCD 图像采用“二值化”处理, 提高了导行精度和对不良天气的抗干扰能力。该方法大大降低了原有导行技术的成本和复杂度, 可运用于空间太阳望远镜的导行。最后经过实测, 分析得出在连续工作 1 h 的情况下该系统导行精度优于 $1''$, 达到系统设计需求。