

УДК 543.423

БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИЕ АНАЛИЗАТОРЫ МАЭС НА ОСНОВЕ ЛИНЕЕК БЛПП-2000¹

© С. А. Бабин², В. А. Лабусов^{2,3}, Д. О. Селюнин², А. А. Дзюба^{2,3}

Статья поступила 8 сентября 2014 г.

Разработан многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС со сборкой из четырех линеек БЛПП-2000, обеспечивающий регистрацию последовательности из нескольких тысяч спектров со временем экспозиции 0,4 мс в процессе возбуждения порошковой природной пробы. Показано, что отношение сигнал-шум вспышек спектральной линии золота 267,595 нм, зарегистрированных опытной линейкой БЛПП-2000, более чем в 10 раз выше, чем линейкой БЛПП-369М1.

Ключевые слова: спектроскопия с временным разрешением; атомно-эмиссионный спектральный анализ; порошковые геологические пробы; сцинтилляция; твердотельные детекторы излучения; снижение пределов обнаружения элементов.

В настоящее время для экспрессного и высокочувствительного определения микропримесей в порошковых геологических пробах все шире используют сцинтилляционную атомно-эмиссионную спектрометрию (САЭС) [1 – 3]. Способ основан на регистрации последовательности спектров эмиссии таких проб, возбужденных электрической дугой методом просыпки-вдувания, например установкой «Поток» [4], и получении зависимости интенсивности спектральных линий определяемых элементов от времени, содержащих вспышки (сцинтилляции) линий, возникающие при возбуждении частиц пробы, в состав которых входят эти элементы. Достоинством способа является существенное снижение пределов обнаружения элементов в порошковых пробах в сравнении с классическим атомно-эмиссионным спектральным анализом,

использующим интегральную регистрацию интенсивности спектральных линий.

Последовательности спектров в САЭС регистрируют быстродействующими многоканальными анализаторами эмиссионных спектров (МАЭС) [5, 6], созданными на основе линеек фотодиодов БЛПП-369 [7]. Однако эти линейки были разработаны для использования в интегральном атомно-эмиссионном спектральном анализе, в котором важен широкий динамический диапазон, составляющий для БЛПП-369М1 более четырех порядков величины. Для получения максимального отношения сигнал — шум (ОСШ) вспышек и, соответственно, минимальных пределов обнаружения элементов способом САЭС время экспозиции линеек должно быть сопоставимым с продолжительностью вспышек (порядка единиц миллисекунд). В этом случае более важен шум чтения, который должен быть как можно меньше [8]. Опытная линейка БЛПП-2000 [9] имеет существенно меньший шум чтения, чем линейка БЛПП-369М1, что может позволить повысить ОСШ регистрируемых вспышек.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2012-9.3.

² Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

³ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия; e-mail: labusov@vmk.ru

Цель работы — продемонстрировать преимущества использования опытной линейки БЛПП-2000 в новом быстродействующем многоканальном анализаторе эмиссионных спектров МАЭС для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа, оценив ОСШ вспышек спектральной линии золота 267,595 нм.

Теоретическая оценка ОСШ вспышек, зарегистрированных линейками БЛПП-369М1 и БЛПП-2000. При оценке ОСШ вспышки интенсивности спектральной линии в качестве сигнала выступает количество фотоэлектронов, накопленное за время экспозиции во время вспышки, а в качестве шума — среднеквадратическое отклонение (СКО) сигнала в отсутствие вспышки. Для сравнения линеек БЛПП-369М1 и БЛПП-2000 будем использовать максимальные значения ОСШ при регистрации модельной вспышки. Значения ОСШ (SNR) при регистрации вспышек определяются следующим выражением [8]:

$$SNR = \frac{1}{\sqrt{(i_{bk} + i_d)\tau + \sigma_{rd}^2}} \int_0^\tau i_{sc}(t) dt, \quad (1)$$

где $i_{sc}(t)$ — функция изменения фототока фотоячеек линейки во времени от спектральной линии; i_{bk} — фототок спектрального фона; i_d — темновой ток; τ — время экспозиции; σ_{rd} — СКО шума чтения.

В статье [8] изменение интенсивности вспышки спектральной линии во времени аппроксимируется функцией Гаусса. Для наихудшего случая, когда центр вспышки попал на начало одной экспозиции и конец другой, ОСШ имеет следующий вид:

$$SNR_{min} = \frac{n_{sc}^{tot} \text{Erf}(2\sqrt{\ln 2} \tau / t_{HM})}{2\sqrt{\tau(i_{bk} + i_d) + \sigma_{rd}^2}}, \quad (2)$$

где n_{sc}^{tot} — общее количество фотоэлектронов, порожденных вспышкой в фотоячейке, t_{HM} — ширина функции на полувысоте (продолжительность вспышки), а

$$\text{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt. \quad (3)$$

Для моделирования использовали экспериментально полученные параметры спектров [8]: вспышка продолжительностью (шириной на полувысоте) 1 мс, содержащая 15 тыс. фотонов на фотоячейку, и спектральный фон, который создает освещенность на фотоячейке $E_{bk} = 0,15$ фотон/($\text{мкм}^2 \cdot \text{мс}$). Остальные параметры, используемые при моделировании, такие как высота h и ширина d фотоячейки, квантовая эффективность k , уровень темнового тока i_d и СКО шума чтения σ_{rd} , приведены в таблице.

Полученные из уравнения (2) зависимости ОСШ от времени экспозиции приведены на рис. 1 для линейки БЛПП-369М1 — сплошной линией, для

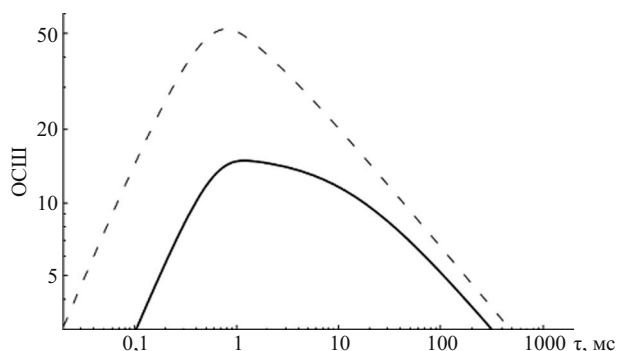


Рис. 1. Зависимость ОСШ от времени экспозиции при регистрации одной и той же вспышки типовой линейкой БЛПП-369М1 (сплошная линия) и опытной линейкой БЛПП-2000 (пунктир)

БЛПП-2000 — пунктирной. Видно, что значение ОСШ при оптимальном времени экспозиции для БЛПП-2000 в 3,5 раза превышает аналогичное значение для линейки БЛПП-369М1. Можно ожидать соответствующего снижения пределов обнаружения элементов при использовании линейки БЛПП-2000 в САЭС.

Экспериментальное сравнение ОСШ вспышек, зарегистрированных линейками БЛПП-369М1 и БЛПП-2000. Для сравнения значений ОСШ вспышек спектральных линий, получаемых при регистрации одной и той же последовательности спектров линейками БЛПП-369М1 и БЛПП-2000, последние были установлены на выходе спектрографа СТЭ-1 в четвертом и пятом порядках дифракции таким образом, чтобы спектральную линию золота 267,595 нм регистрировали одновременно обе линейки. Однако интенсивность одной и той же спектральной линии в различных порядках отличается. Отношение интенсивностей спектральных линий, зарегистрированных в четвертом и пятом порядках, было получено с помощью лампы с полым катодом. Одну и ту же линейку устанавливали сначала в четвертый, а затем в пятый порядок дифракции и определяли отношение интенсивностей соответствующих спектральных линий, которое зависит от длины волны (рис. 2). Зависимость аппроксимировали МНК степенным полиномом второй степени. Для линии Au 267,595 нм рассчитали, что ее интенсивность в пятом порядке в $1,7 \pm 0,1$ раза выше, чем в четвертом порядке дифракции.

Исходя из теоретической оценки, опытная линейка БЛПП-2000 по сравнению с линейкой БЛПП-

Параметры линеек твердотельных детекторов излучения		
Параметр	БЛПП-369М1	БЛПП-2000
h , мкм	1000	1000
d , мкм	12,5	14
k (267,595 нм)	0,5	0,6
i_d , $\bar{e}/\text{мс}$	200	100
σ_{rd} , \bar{e}	120	30

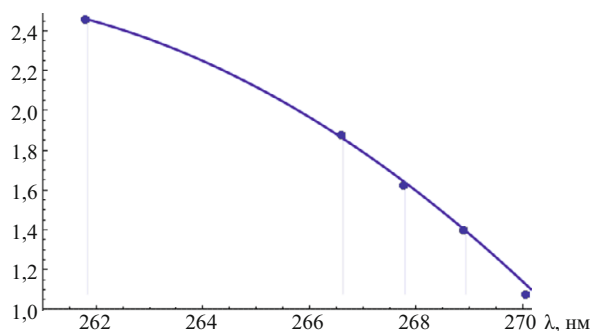


Рис. 2. Отношение интенсивностей спектральных линий, зарегистрированных в пятом и четвертом порядках дифракции спектрографа СТЭ-1, в зависимости от длины волны

369M1 должна иметь более высокое ОСШ при регистрации вспышек, поэтому она была установлена в четвертый порядок дифракции спектрографа СТЭ-1, где интенсивность регистрируемой линии слабее. Для возбуждения спектра природной порошковой пробы «НК», содержащей 7 ppm золота, использовали электродуговую установку для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» при типовых условиях возбуждения (графитовые электроды,

переменный ток 22 А, частота 100 Гц) [4]. Регистрацию проводили при одинаковом времени экспозиции, равном 4 мс. Последовательности спектров в обоих случаях обрабатывали с помощью расширенного алгоритма программы «Атом» [9]. Для каждой вспышки, зарегистрированной с помощью линейки БЛПП-369M1, определяли соответствующую вспышку, зарегистрированную линейкой БЛПП-2000, и сравнивали их ОСШ.

В качестве примера на рис. 3 приведены графики зависимости интенсивности линии Au 267,595 нм от времени при регистрации обеими линейками. С помощью линейки БЛПП-369M1 зарегистрировано пять вспышек, а с помощью опытной линейки БЛПП-2000 — около 30, т.е. опытная линейка позволяет различать на фоне шумов более слабые вспышки.

На рис. 4 для каждой из пяти зарегистрированных линейкой БЛПП-369M1 вспышек приведен соответствующий фрагмент спектра, зарегистрированный опытной линейкой. Анализ этих графиков показал, что для используемой в эксперименте пробы увеличение ОСШ при регистрации опытной линейкой БЛПП-2000 в сравнении с БЛПП-369M1 составило $9,3 \pm 3,8$ раза. С учетом разницы в интенсивности

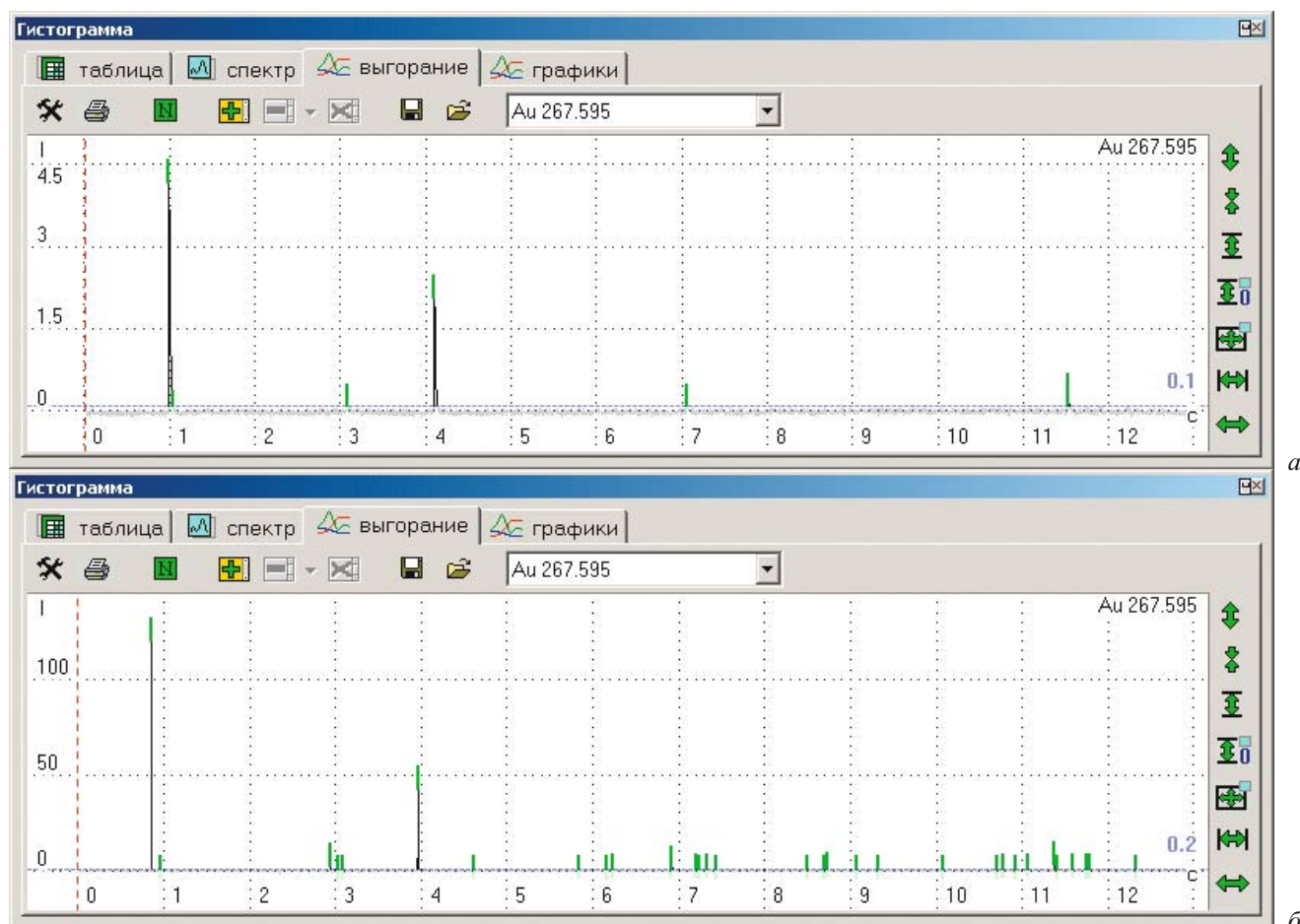


Рис. 3. Зависимость интенсивности спектральной линии Au 267,595 нм от времени при ее регистрации: а — линейкой БЛПП-369M1, расположенной в пятом порядке дифракции; б — опытной линейкой БЛПП-2000, расположенной в четвертом порядке дифракции спектрографа СТЭ-1

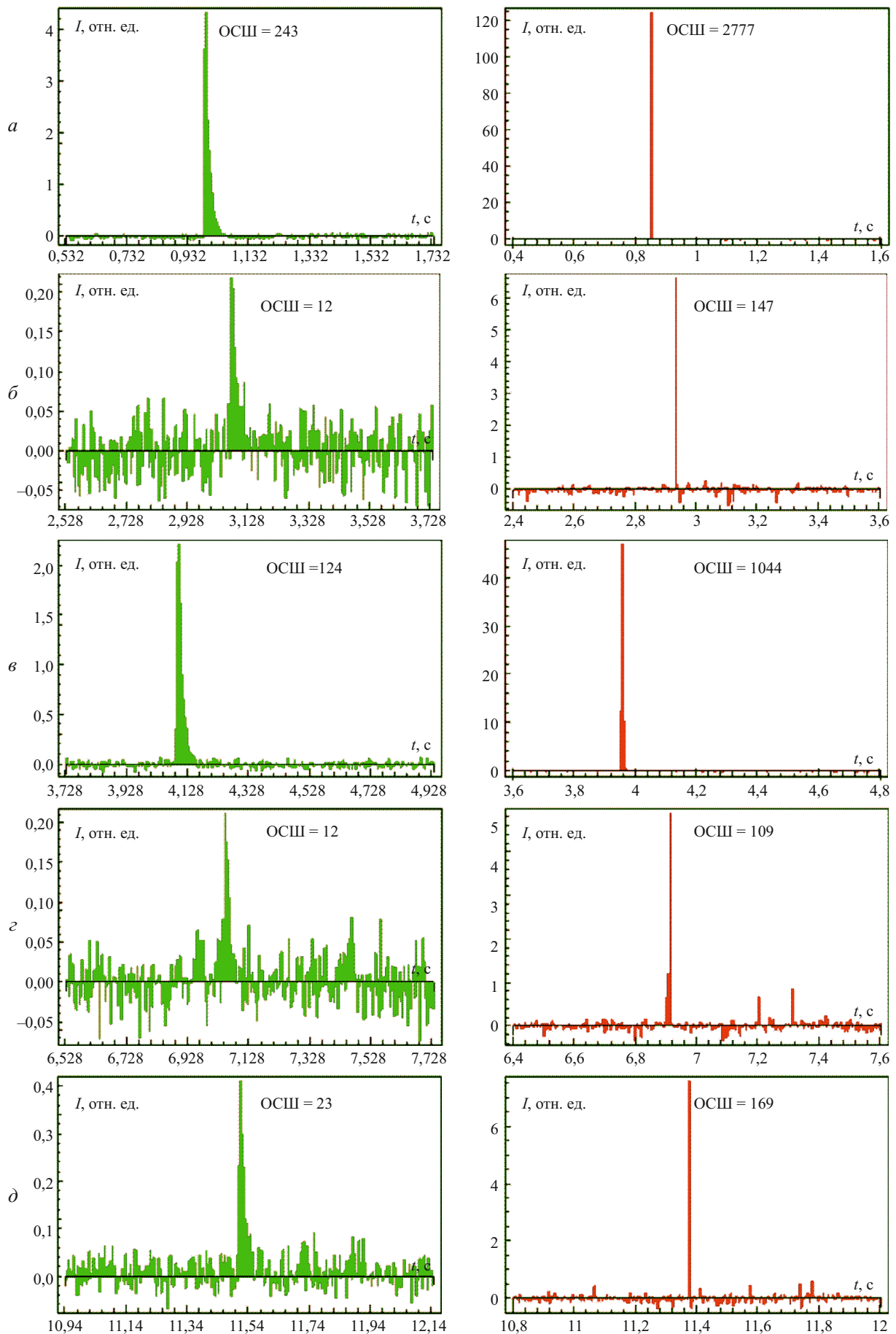


Рис. 4. Фрагменты зависимости интенсивности спектральной линии Au 267,595 нм от времени (см. рис. 3), содержащие всплески, при регистрации линией БЛПП-369М1 (слева) и опытной линией БЛПП-2000 (справа)

спектральных линий, регистрируемых в разных порядках дифракции, это отношение увеличится еще в 1,3 – 1,7 раза (в зависимости от вклада дробового шума в общие шумы линейки), что говорит об увеличении ОСШ более чем в 10 раз. Это позволяет рассчитывать на соответствующее снижение пределов обнаружения определяемых элементов при использовании в САЭС опытной линейки БЛПП-2000 вместо БЛПП-369М1. Различие экспериментально полученного и теоретически оцененного увеличения ОСШ связано, по-видимому, с наличием неучтенной в модели [7] некоторой инерционности фотоотклика линеек БЛПП-369М1, проявляющейся в экспоненциальном падении сигнала от вспышки (см. рис. 4).

Быстродействующий анализатор МАЭС с линейками БЛПП-2000. Быстродействующий анализатор МАЭС был создан по схеме с параллельным чтением линеек БЛПП-2000 в сборке так же, как и рассмотренный в работе [6], однако для достижения наилучших значений шумов чтения формирователь уровня управляющих сигналов, усилитель и АЦП расположены в непосредственной близости от кристалла линейки.

Структурная схема анализатора представлена на рис. 5. Она состоит из многокристальной сборки (МС) линеек БЛПП-2000 и блока электронной регистрации (БЭР). МС включает несколько однокристалльных плат линеек, расположенных на едином охлаждаемом основании, и плату мультиплексора. Излучение, падающее на фоточувствительную область МС, преобразуется линейками БЛПП-2000 в электрический сигнал. Выходной сигнал каждой линейки усиливается усилителем (У) и преобразуется в цифровой посредством отдельного АЦП. Мультиплексирующая плата объединяет данные со всех линеек и показания датчиков МС, передавая их в БЭР, который обеспечивает синхронную работу формирователей уровней всех линеек. Формирователь уровней управляет экспозицией линеек и считыванием данных с них в соответствии с сигналами контроллера МС. Холодильник Пельтье предназначен для поддержания стабильной рабочей температуры линеек.

Контроллер БЭР осуществляет координацию работы прибора в целом в зависимости от команд, поступающих от персонального компьютера (ПК) через блок связи, который управляет работой МС, от-

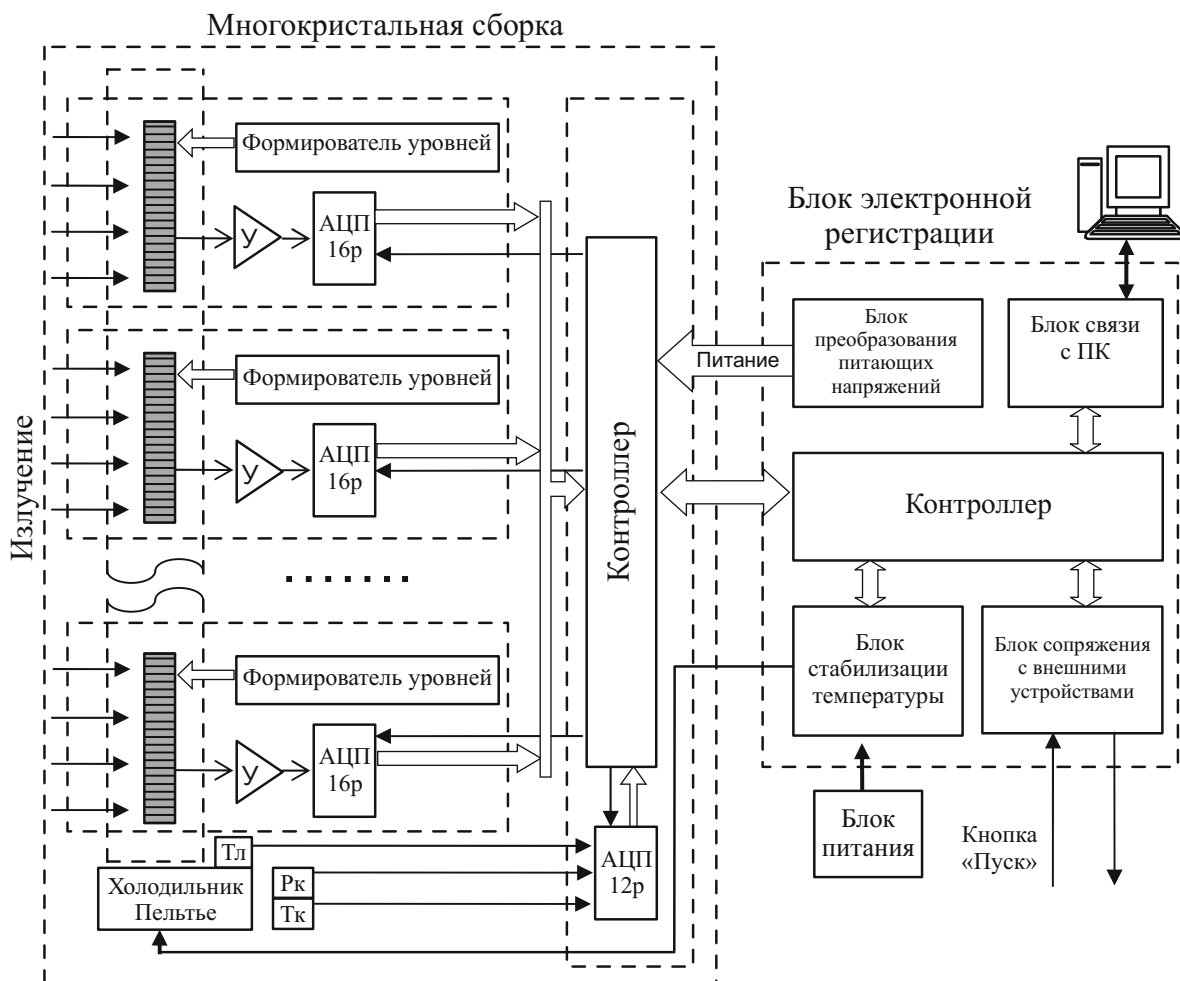


Рис. 5. Структурная схема быстродействующего анализатора МАЭС с линейками БЛПП-2000

правляет данные с линеек в компьютер, предоставляет данные для работы блоков стабилизации температуры и сопряжения с внешними устройствами. Блок связи с ПК предназначен для обмена управляющими командами и данными между контроллером и программным обеспечением для проведения САЭС «Атом». Блок стабилизации температуры, получая данные о требуемой и текущей температуре линеек, регулирует ток в холодильнике Пельтье. Блок сопряжения с внешними устройствами предназначен для подключения кнопки «Пуск», управления источником возбуждения спектра, шторкой входной щели и другими устройствами.

Для связи с компьютером использован сетевой интерфейс Gigabit Ethernet с передачей данных посредством протокола TCP/IP, который позволяет изготавливать сборки, содержащие до восьми линеек, работающих со временем экспозиции 0,4 мс. При необходимости использования большего числа линеек данная схема масштабируется путем подключения нескольких МС и БЭР через коммутатор Gigabit Ethernet к компьютеру. Для синхронизации между сборками в таком случае служит встроенный в командный протокол управления анализаторами МАЭС механизм синхронизации, основанный на использовании широковещательных UDP пакетов.

В настоящее время по приведенной схеме созданы быстродействующие анализаторы МАЭС с четырьмя линейками БЛПП-2000 для спектрографа СТЭ-1 и спектрометра «Гранд».

Таким образом, экспериментально показано, что отношение сигнал – шум вспышек спектральной линии золота 267,595 нм, зарегистрированных опытной линейкой БЛПП-2000, более чем в 10 раз выше, чем линейкой БЛПП-369М1.

Созданы быстродействующие анализаторы МАЭС со сборками из четырех линеек БЛПП-2000 с минимальным временем экспозиции 0,4 мс для спектрографа СТЭ-1 и спектрометра «Гранд». Планируются испытания разработанных анализаторов при проведении сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа природных порошковых проб.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Кунаев А. Б.** Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 201 – 213.
2. **Шабанова Е. В., Васильева И. Е., Бусько А. Е., Кунаев А. Б.** Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 186 – 200.
3. **Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Васильева И. Е.** Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 24 – 33.
4. **Гаранин В. Г., Ращенко В. В.** Программируемые генераторы для возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 54 – 58.
5. **Селюнин Д. О., Лабусов В. А., Гаранин В. Г. и др.** Анализаторы МАЭС для получения последовательности атомно-эмиссионных спектров с временем экспозиции 1 мс / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 6. С. 21 – 25.
6. **Селюнин Д. О., Бабин С. А., Лабусов В. А.** Высокоскоростные анализаторы МАЭС с интерфейсом Gigabit Ethernet / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 39 – 43.
7. **Лабусов В. А., Бехтерев А. В.** Линейки фотодиодов — базовые элементы многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 7 – 12.
8. **Бабин С. А., Лабусов В. А.** Оценка оптимальных параметров многоэлементных твердотельных детекторов для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа / Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 1. С. 40 – 49.
9. **Лабусов В. А.** Приборы и комплексы для атомно-эмиссионного спектрального анализа компании «ВМК-Оптоэлектроника». Современное состояние / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 12 – 21.
10. **Шаталов И. Г., Косых В. П., Лабусов В. А., Неклюдов О. А.** Алгоритм обработки последовательности атомно-эмиссионных спектров во времени для снижения пределов обнаружения элементов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 7. С. 38 – 43.