Для цитирования: Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 1. С. 6-12.
УДК 543.423
DOI: 10.15826/analitika.2015.19.1.005

Оптимизация базовой экспозиции твердотельного детектора излучения в сцинтилляционном атомно-эмиссионном спектральном анализе

***А.А. Дзюба*[1, 2, 3], *В.А. Лабусов**[1, 2, 3], *С.А. Бабин*[1, 2]**

[1]Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, д. 1
[2]ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, д. 1
[3]Новосибирский государственный технический университет, Российская Федерация, 630092, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

**Адрес для переписки: Лабусов Владимир Александрович, E-mail: labusov@vmk.ru*

Поступила в редакцию 18 сентября 2014 г., после исправлений – 25 декабря 2014 г.

Для оптимизации базовой экспозиции твердотельного детектора на примере опытной линейки БЛПП-2000 производства «ВМК-Оптоэлектроника» проведено экспериментальное исследование отношения сигнал-шум при сцинтилляционном атомно-эмиссионном спектральном анализе. Получены зависимости отношения сигнал-шум от времени этой экспозиции, подтверждающие соответствующую формулу, которая учитывает следующие параметры: форма и продолжительность вспышки спектральной линии; количество фотоэлектронов, порожденных вспышкой; темновой ток и фототок от спектрального фона; шум чтения, режим синхронизации. При этом использовали одноканальную регистрацию имитационных вспышек от светодиода, а также одновременную двухканальную регистрацию сцинтилляций золота на линии Au 267.595 нм от просыпки порошковой геологической пробы в электрической дуге. Получено уравнение для оценки оптимального времени экспозиции. Для линейки БЛПП-2000 расчет и экспериментальные данные согласованно показывают, что оптимальная экспозиция для регистрации интересующих по размеру микрочастиц аналита приблизительно равна продолжительности их вспышек.

Ключевые слова: спектрометрия с временным разрешением, атомно-эмиссионный спектральный анализ, порошковые геологические пробы, сцинтилляция, твердотельные детекторы излучения, оптимальное время экспозиции.

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 1. pp. 6-12.
DOI: 10.15826/analitika.2015.19.1.005

Basic exposure time optimization of a solid-state radiation detector in scintillation atomic emission spectrometry

***A.A. Dzyuba*[1, 2, 3], *V.A. Labusov**[1, 2, 3], *S.A. Babin*[1, 2]**

[1]Institute of Automation and Electrometry, pr. Akademika Koptiuga, 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation
[2]VMK-Optoelektronika, pr. Akademika Koptiuga, 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation
[3]Novosibirsk State Technical University, pr. Marksa, 20, Novosibirsk 630092, Russian Federation

**Corresponding author: Vladimir A. Labusov, E mail: labusov@vmk.ru*

Submitted 18 September 2014, received in revised form 25 December 2014

An experimental study of the signal-to-noise ratio in scintillation atomic-emission spectrometry was performed to optimize basic exposure time of the solid-state detectors using as an example a BLPP-2000 photodiode array produced by VMK-Optoelektronika. Obtained dependences of the signal-to-noise ratio on this exposure time confirm the corresponding formula that takes into account the following parameters: the shape and duration of scintillations of spectral lines; the number of photoelectrons generated by scintillations; dark current and background photocurrent; read noise, synchronization mode. Single-channel recording of simulated flashes of a light-emitting diode and simultaneous dual-channel recording of scintillations of the gold Au 267.595-nm line from the injection of powdered geological samples into an electric arc were used. An equation was derived to estimate the optimal exposure time. The calculated and experimental data for the BLPP 2000 array show that the optimal exposure time for recording the analyte microparticles of the size of interest is approximately equal to the length of their flashes.

Keywords: time-resolved spectroscopy, atomic emission spectral analysis, powdered geological samples, scintillation, multi-element solid-state detectors, detection limit reduction, optimal exposure time.

Введение

В настоящее время для экспрессного и высокочувствительного определения содержания микропримесей в порошковых пробах расширяется использование сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (**САЭС**) с введением порошка в электрическую дугу способом просыпки-вдувания [1, 2]. Для реализации этого способа созданы анализаторы на основе многоэлементных твердотельных детекторов излучения (**ТДИ**) с временным разрешением 1 мс [3, 4], которое ограничено быстродействием доступных в настоящее время ТДИ. Ключевыми параметрами настройки спектрометра при реализации САЭС являются длительности базовой и полной экспозиций. Время полной экспозиции достигает десятков секунд и задается с таким расчетом, чтобы достоверно измерять количество микрочастиц аналита, например, золота в представительной навеске порошковой пробы горной породы, пропущенной через дугу. Время базовой экспозиции τ (далее – экспозиция) определяет способность прибора регистрировать отдельные кратковременные вспышки (сцинтилляции) спектральных линий при испарении микрочастиц аналита, а по их длительности и интенсивности рассчитывать размер частиц [5].

В литературе встречаются сильно отличающиеся рекомендации по выбору оптимальной экспозиции. Например, в [6] τ = 100 мс, а в [7] - на два порядка меньше. В [1] при τ = 4 мс минимальный размер частиц золота и серебра, который удалось регистрировать по сцинтилляциям, составил 2 мкм. Такие вспышки длились около 1 мс. Однако существует практическая потребность в подсчете и более мелких частиц, в идеале, вплоть до субатомных. Длительность и интенсивность соответствующих вспышек, естественно, будут меньше. Это накладывает более жесткие требования к временному разрешению и шумам ТДИ, а также к компьютеру, обрабатывающему возрастающий массив данных. Несомненно, решение этой непростой технической задачи будет способствовать переводу САЭС из разряда полуколичественных методов анализа, которым он является в настоящее время [1], в количественный метод.

Предел обнаружения микрочастицы аналита методом САЭС обычно определяется трехкратным отношением сигнала от соответствующей вспышки спектральной линии к шуму (**ОСШ**), то есть к среднеквадратическому отклонению (**СКО**) холостого сигнала. В работе [7] теоретически было показано, что зависимость ОСШ от τ для конкретной вспышки имеет характерный максимум, независимо от типа ТДИ, указывающий на искомое оптимальное значение τ_{opt}. С одной стороны, при снижении τ относительно оптимума амплитуда сигнала от вспышки убывает быстрее, чем уровень шума, а, с другой, увеличение τ ведет к усилению шума при постоянстве сигнала. ОСШ достигает максимума при τ, близком к продолжительности вспышки. Отмечено также, что на ОСШ влияет то, как синхронизировано начало накопления сигнала фотоячейкой с появлением вспышки. Предложенная математическая модель поведения ОСШ и сделанные на ее основе выводы естественно нуждаются в экспериментальном подтверждении.

Проведение таких экспериментов по подбору τ_{opt} с реальными порошковыми пробами затруднено плохой повторяемостью параметров вспышек. Так, для получения вспышек с одинаковой длительностью и интенсивностью нужно как минимум иметь пробу, например, с одинаковыми частицами золота диаметром около 10 мкм. Найти такую пробу практически невозможно, к тому же не очень стабильные условия испарения и возбуждения в дуге с просыпкой-вдуванием порошков не позволят добиться идеальной повторяемости. Поэтому для имитации воспроизводимых вспышек спектральной линии разумно использовать электрически управляемый источник света, например, светодиод, синхронизованный с запуском экспозиции ТДИ. В простейшем случае вспышки излучения светодиода имеют прямоугольную форму. Это удобно для математического моделирования поведения ОСШ. Дополнительный светодиод также позволит легко имитировать спектральный фон от дуги. Тем самым удобно контролировать работу ТДИ и экспериментально проверять корректность моделирования ОСШ.

Учитывая уникальность каждой вспышки от реальной порошковой пробы, подобное исследование потребовало бы одновременной регистрации сигнала несколькими одинаковыми спектрометрами, настроенными на разные τ с последующим построением зависимости ОСШ от τ. Однако такой эксперимент экономически нецелесообразен. Мы предлагаем применить менее дорогой с инструментальной точки зрения подход, основанный на синхронной регистрации одних и тех же вспышек на одном спектрометре в двух его порядках дифракции двумя отдельными идентичными ТДИ. В этом случае необходимо зарегистрировать большое количество вспышек при минимально возможном τ у ТДИ на одном порядке, варьируя τ у ТДИ на другом порядке. Это позволит визуально отобрать достаточное для статистической обработки количество сигналов, похожих по форме и длительности, и осуществить их нормировку из-за различной яркости вспышек. Вычислив усредненные нормированные значения ОСШ для каждого заданного τ, получим искомую функцию.

Целью настоящей работы является исследование зависимости отношения сигнал/шум от времени базовой экспозиции линейки фотодетекторов при регистрации прямоугольных импульсов излучения искусственного происхождения и вспышек спектральной линии золота от порошковой пробы в электрической дуге для снижения предела обнаружения микрочастиц аналита.

Вывод формул ОСШ для вспышек прямоугольной формы

Согласно [7] ОСШ (или *SNR* – Signal to Noise Ratio) при регистрации вспышек оценочно определяется формулой:

$$SNR = \frac{n_{sc}}{\sqrt{i_{bk,d}\tau + \sigma_{rd}^2}}, \quad (1)$$

где $i_{bk,d}$ – сумма темнового тока ТДИ i_d и фототока от спектрального фона i_{bk} , σ_{rd} – СКО шума чтения ТДИ, n_{sc} – количество электронов, накопленное ячейкой ТДИ от вспышки за τ. Если вспышка имеет симметричную, например, гауссову форму, то наибольшее значение n_{sc} достигается при совпадении ее центра с серединой времени экспозиции:

$$n_{sc,\max} = \int_{-\tau/2}^{\tau/2} i_{sc}(t)dt, \quad (2)$$

где i_{sc} – фототок от вспышки спектральной линии, а t - время. Наименьшее значение n_{sc} получается при совпадении центра вспышки с началом (или концом) экспозиции:

$$n_{sc,\min} = \int_{0}^{\tau} i_{sc}(t)dt. \quad (3)$$

Если одиночной вспышке каким-либо образом, придать прямоугольную форму, то изменение фототока будет иметь вид:

$$i_{sc}(t) = \begin{cases} n_{sc}^{tot}/t_{HM}, & t \in [-t_{HM}/2; t_{HM}/2] \\ 0, & t \in (-\infty; -t_{HM}/2) \cup (t_{HM}/2; \infty) \end{cases}, \quad (4)$$

где t_{HM} –длительность прямоугольного импульса фототока от вспышки, n_{sc}^{tot} – общее количество фотоэлектронов, порожденных вспышкой в фотоячейке. Подставляя это в (1), получим значения ОСШ для $n_{sc,max}$ и $n_{sc,min}$:

$$SNR_{\max} = \begin{cases} \dfrac{n_{sc}^{tot}\tau}{t_{HM}\sqrt{i_{bk,d}\tau + \sigma_{rd}^2}}, & 0 < \tau \le t_{HM} \\ \dfrac{n_{sc}^{tot}}{\sqrt{i_{bk,d}\tau + \sigma_{rd}^2}}, & \tau > t_{HM} \end{cases}, \quad (5)$$

$$SNR_{\min} = \begin{cases} \dfrac{n_{sc}^{tot}\tau}{t_{HM}\sqrt{i_{bk,d}\tau + \sigma_{rd}^2}}, & 0 < \tau \le t_{HM}/2 \\ \dfrac{n_{sc}^{tot}}{2\sqrt{i_{bk,d}\tau + \sigma_{rd}^2}}, & \tau > t_{HM}/2. \end{cases}, \quad (6)$$

Экспериментальная часть

Установка для исследования ОСШ искусственной вспышки прямоугольной формы создана на основе спектрометра «Гранд» [8], в нулевой порядок дифракции которого был установлен ТДИ, входящий в состав многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС [2-4, 8]. Для имитации спектрального фона дугового источника вспышек линейку постоянно и равномерно освещали расположенным перед ней (внутри корпуса спектрометра) светодиодом. Излучение другого светодиода, имитирующего вспышки спектральной линии аналита, направляли на входную щель, изображение которой в нулевом порядке дифракции проецировали на ТДИ. Амплитуда, ширина имитационной линии и уровень спектрального фона соответствовали реальным значениям, получаемым при анализе методом САЭС. Управление генерацией и синхронизацией вспышек светодиода производили МАЭС с программой «Атом» [9]. Программа пересчитывает интенсивность поступающего на ТДИ излучения в количество накопленных им фотоэлектронов (e^-). В качестве ТДИ использовалась опытная линейка БЛПП-2000 производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск (количество фотоячеек 2048, высота ячейки 1 мм и ширина 14 мкм, σ_{rd} = 30 e^-, минимальная τ = 0.4 мс).

Оптическая схема была настроена таким образом, чтобы максимум интенсивности спектральной линии совпадал с центром одной из фотоячеек. Временные регистрограммы сцинтилляций от светодиода получали при τ от 0.4 мс до 4 мс в двух режимах синхронизации: в первом случае центр вспышки совпадал по времени с серединой τ, во втором – с началом τ. Вспышки светодиода имели продолжительность 1 мс, периодичность 30 мс, а интенсивность такую, чтобы сигнал более чем на порядок превышал утроенное СКО холостого сигнала. Для вычисления СКО брали более 3000 холостых накоплений – отсчетов. Экспериментальное значение ОСШ рассчитывали как отношение амплитуды сигнала от вспышки к СКО сигнала во время ее отсутствия.

Вспышки частиц золота на лини Au 267.595 нм регистрировали на спектрографе СТЭ-1 одновременно в 4-м и 5-м порядках дифракции двумя линейками БЛПП-2000. С помощью лампы полого катода установили, что интенсивность спектральной линии Au 267.595 в 5-м порядке в 1.7 ± 0.1 раз выше, чем в 4-м. При исследовании ОСШ линейка в 5-м порядке всегда регистрировала с фиксированным, минимально возможным для нее τ = 0.4 мс, а у линейки в 4-м порядке τ варьировали от 0.4 мс до 4 мс. Порошковую технологическую пробу «НК» с концентрацией золота 7 г/т вводили в электродуговую установку «Поток» для анализа методом просыпки-вдувания [10]. Условия возбуждения были типовые: графитовые электроды, переменный ток 22 А, частота 100 Гц. Обработку последовательностей спектров обеих линеек проводили расширенным алгоритмом программы «Атом» [11].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичные временные регистрограммы накопленных фотоячейкой электронов $n_L = n_{sc} + i_{bk,d}\tau$ от прямоугольных вспышек светодиода при τ = 0.5 мс. Соответствующие экспериментальные и расчетные зависимости ОСШ от времени экспозиции для обоих режимов синхронизации показаны на рис. 2. Видно, что данные совпадают. Следовательно, формулы (5) и (6) хорошо описывают эксперимент.

Действительно, в соответствии с математической моделью [7] максимум ОСШ для вспышки прямоугольной формы, центр которой совпадает с серединой τ, достигается при $\tau = t_{НМ}$ (рис. 2, *а*). Это видно также на рис. 3, где вспышка менее продолжительна $t_{НМ}$ = 0.6 мс, но более интенсивна. Если же центр вспышки совпадает с началом τ, то максимум ОСШ наблюдается при $\tau = t_{НМ}/2$ (рис. 2, *б*). Следовательно, для лучшего обнаружения вспышки прямоугольной формы, не синхронизованной с ТДИ, τ_{opt} надо выставлять равным половине продолжительности вспышки. Вероятно, этот вывод, подтвержденный пока имитационным экспериментом, можно перенести и на реальные вспышки от порошковых проб с поправкой на то, что их форма не прямоугольная, а скорее близка к гауссовой. Однако это необходимо и можно проверить на практике.

Известно, что ОСШ зависит нелинейно от уровня фонового спектрального шума. Поэтому предварительно было проведено численное моделирование по методике [7] зависимости ОСШ от τ с учетом различия в интенсивности спектров в 4-м и 5-м порядках. Максимальное расхождение между рассчитанными зависимостями составило менее 5 %, что существенно меньше случайной погрешности измерения ОСШ. Поэтому данным нелинейным

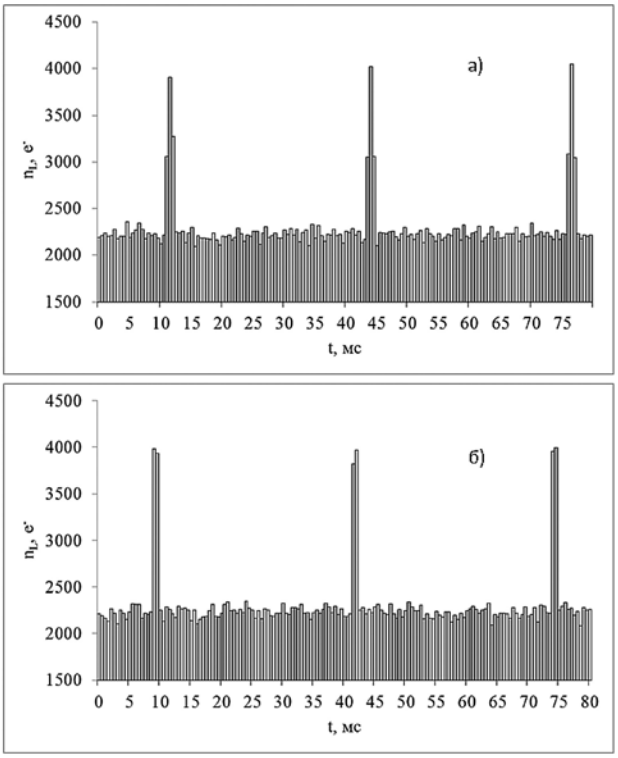

Рис. 1. Временные (*t*) регистрограммы количества фотоэлектронов n_L при освещении ТДИ светодиодами с разными режимами синхронизации при τ = 0.5 мс: *а* – центр вспышки совпадает с центром времени экспозиции, *б* – центр вспышки совпадает с началом времени экспозиции

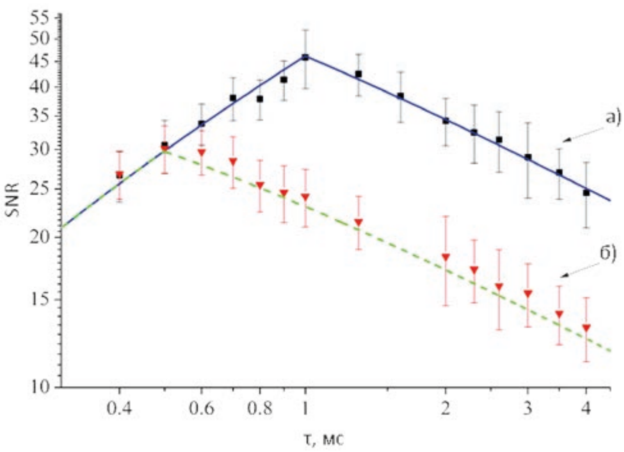

Рис. 2. Экспериментальные (точки) и теоретические (линии) зависимости ОСШ от времени экспозиции при регистрации прямоугольной вспышки длительностью 1 мс, центр которой совпадает: а – с серединой времени экспозиции, б – с её началом

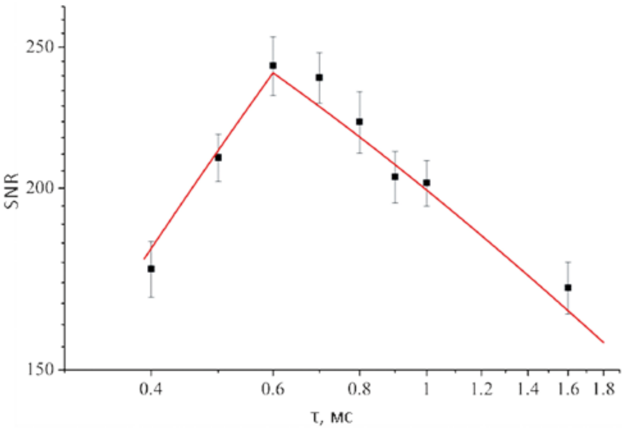

Рис. 3. Экспериментальная и расчетная зависимости ОСШ от времени экспозиции при регистрации прямоугольной вспышки длительностью 0.6 мс, центр которой совпадает с серединой времени экспозиции

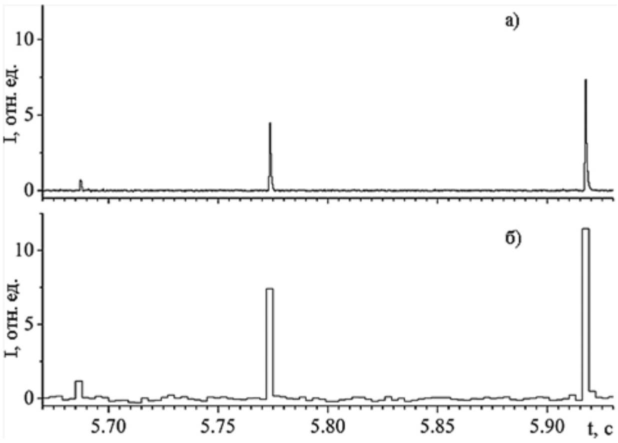

Рис. 4. Синхронно зарегистрированные сцинтилляции микрочастиц золота на линии Au 267.595 нм: а – 5-й порядок дифракции, τ = 0.4 мс; б – 4-й порядок, τ = 3 мс

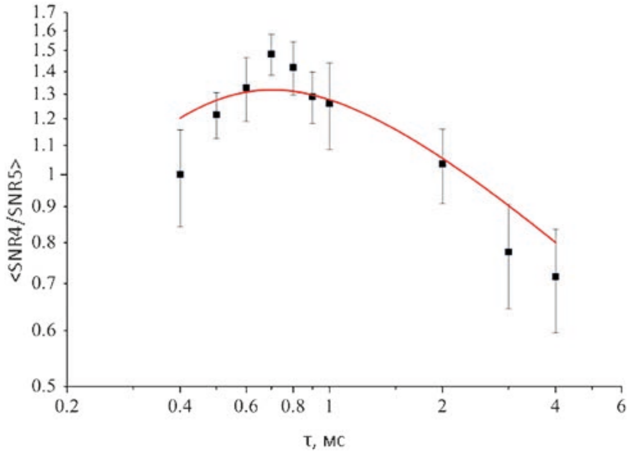

Рис. 5. Зависимость усредненного ОСШ <*SNR*4/*SNR*5> от экспозиции при регистрации вспышек частиц золота с t_{HM} ≈ 0.8 мс и нормировкой на ОСШ при минимальном τ = 0.4 мс (точки) и ее аппроксимация функцией (8) (линия). Доверительный интервал дан для *P* = 0.99

фактором можно пренебречь и нормировать ОСШ на вычисленный ранее постоянный коэффициент.

Следует также отметить, что из-за недостаточно высокого спектрального разрешения в 4-м порядке дифракции присутствовала потенциальная опасность спектральной помехи в виде постоянно светящейся линии основы пробы Fe 267.6162 нм. Интенсивность этой линии при τ меньших 1 мс была ниже уровня собственного шума ТДИ, а при больших τ ее вклад автоматически учитывался расширенным алгоритмом программы «Атом» [11]. Соответственно, влияние помехи на конечный результат эксперимента не обнаруживалось.

В качестве примера на рис. 4 показана небольшая часть двухканальной регистрограммы вспышек линии золота. Для последующих расчетов ОСШ из большой совокупности таких сильно отличавшихся по длительности и форме сигналов, зарегистрированных в 5-м порядке, были отобраны импульсы с формой, как на рис. 1, *а*, то есть укладывающиеся в три последовательных накопления –отсчета ТДИ с явным максимумом во втором отсчете. Очевидно, что в избранную группу попали сигналы с длительностью t_{HM} от 0.4 мс до 1.2 мс. Их количество в среднем составляло 15-30 шт. при разных τ. Для каждого из них рассчитали ОСШ5_i. Затем выделили соответствующие им сигналы из синхронной регистрограммы в 4-м порядке и вычислили их ОСШ4_i. Это проделали для всех заданных выше τ. В результате получили массив данных в виде двух значений ОСШ5 и ОСШ4 для каждой *i*-й вспышки. Провели нормировку этого массива по яркости вспышек, поделив ОСШ4_i на соответствующее ОСШ5_i. Для каждого τ нашли среднее арифметическое значение <ОСШ4/ОСШ5> (или <*SNR*4/*SNR*5>) и построили график (см. рис. 5). Отмеченный на этом графике доверительный интервал для точек соответствует *P* = 0.99 при *n* = 15.

У вспышек, выбранных для расчета в 4-м порядке, начало времени экспозиции относительно максимума амплитуды вспышки было равновероятно. В этом случае за величину сигнала в ОСШ можно использовать усредненное количество электронов, зарегистрированных за время экспозиции

$$n_{sc,eff} = \frac{1}{\tau}\int_{-\tau/2}^{\tau/2} n^{conv}(t_0)\,dt_0 = \frac{1}{\tau}\int_{-\tau/2}^{\tau/2}\int_{-\tau/2}^{\tau/2} i_{sc}(t-t_0)\,dt\,dt_0, \quad (7)$$

где n^{conv} – количество фотоэлектронов, накопленных от вспышки при смещении её относительно центра τ равным t_0. Тогда эффективное ОСШ для вспышек, имеющих гауссову форму, выражается следующей функцией:

$$SNR_{eff} = \frac{n_{sc}^{tot}\left(Erf\left(2\tau\sqrt{Ln2}/t_{HM}\right) + t_{HM}\left(Exp\left(-4\tau^2 Ln2/t_{HM}^2\right)-1\right)/\left(2\tau\sqrt{\pi\, Ln2}\right)\right)}{\sqrt{\tau i_{bk,d} + \sigma_{rd}^2}}, \quad (8)$$

Экспериментальные данные на рис. 5 аппроксимировали этой функцией методом наименьших квадратов. Наилучшая аппроксимация получилась при t_{HM} = 0.66 мс. Видно, что наблюдается приемлемое в пределах погрешности совпадение. Максимумы обеих зависимостей приходятся на τ = 0.7 ± 0.2 мс, которое и является оптимальным для линейки БЛПП-2000 в случае анализа пробы на наличие микрочастиц золота, создающих вспышки выбранной нами длительности t_{HM} ≈ 0.8 мс.

Нахождение максимума функции (8) для конкретных ТДИ и спектрального фона возможно только численно. Однако для вспышек прямоугольной (rectangle) формы функция эффективного ОСШ (SNR_{eff}^{rect}) приобретает достаточно простой вид:

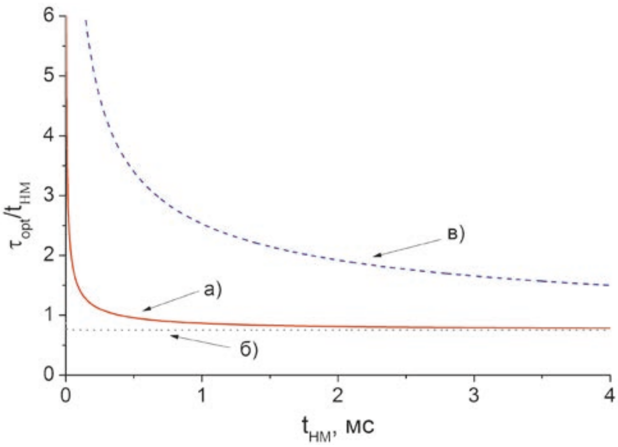

Рис. 6. Зависимость отношения t_{opt}/t_{HM} от продолжительности вспышки t_{HM} прямоугольной формы: а – i_{bk} = 4500 e^-/мс, σ_{rd} = 30 e^-, i_d = 100 e^-/мс; б – i_{bk} = 4500 e^-/мс, σ_{rd} = 1 e^-, i_d = 100 e^-/мс; в – i_{bk} = 0 e^-/мс, σ_{rd} = 30 e^-, i_d = 100 e^-/мс.

$$SNR_{eff}^{rect} = \begin{cases} \dfrac{n_{sc}^{tot}\tau}{t_{HM}\sqrt{i_{bk,d}\tau+\sigma_{rd}^2}}, & 0<\tau\le t_{HM}/2 \\ \dfrac{n_{sc}^{tot}(1-t_{HM}/(4\tau))}{\sqrt{i_{bk,d}\tau+\sigma_{rd}^2}}, & \tau > t_{HM}/2 \end{cases}, \qquad (9)$$

из которого уже можно аналитически получить значение τ_{opt}:

$$\tau_{opt} = \frac{1}{8}\left(3+\sqrt{9+32\,\sigma_{rd}^2\big/\left(t_{HM}i_{bk,d}\right)}\right)t_{HM}. \qquad (10)$$

Для вычисления τ_{opt} достаточно знать паспортные данные ТДИ, фототок спектрального фона i_{bk} и продолжительность вспышки. Подставив в (10) значения из нашего эксперимента: t_{HM} = 0.8 мс, i_{bk} = 4500 e^-/мс, σ_{rd} = 30 e^-, i_d = 100 e^-/мс, получим τ_{opt} = 0.7 мс, что соответствует положению максимума на рис. 5. Следовательно, формула (10) вполне применима для реальных вспышек, форма которых близка к гауссовой. На рис. 6 приведена зависимость отношения τ_{opt}/t_{HM} от t_{HM} для разных параметров ТДИ и спектрального фона. Рис. 6, *а* отражает случай из нашего эксперимента. Видно, что с уменьшением t_{HM} отношение τ_{opt}/t_{HM} возрастает, а при увеличении оно стремится к 3/4. При уменьшении σ_{rd} отношение τ_{opt}/t_{HM} стремится к 3/4 не зависимо от t_{HM} (рис. 6, *б*), а уменьшение $i_{bk,d}$ приводит к его существенному увеличению (рис. 6, *в*).

Данные на рис. 2, 3 и 5 свидетельствуют о том, что ОСШ не очень резко меняется при изменении τ. Например, увеличение τ в пять раз или уменьшение в 3 раза относительно значения, соответствующего максимуму ОСШ, для линейки БЛПП-2000 сопровождается примерно двукратным снижением ОСШ. Учитывая то, что предел обнаружения в аналитической спектроскопии является весьма приблизительной и ориентировочной характеристикой метода, достаточно оценить значение τ_{opt} по формуле (10).

Заключение

Прогресс САЭС несомненно связан с повышением быстродействия и квантовой эффективности, снижением шума чтения и увеличением высоты фотоячейки ТДИ, что позволит обнаруживать более мелкие частицы аналита в порошковой пробе. Проведенное нами исследование опытной линейки фотодетекторов БЛПП-2000 показало согласие характера экспериментальных зависимостей отношения сигнал-шум от времени базовой экспозиции с расчётом [7]. Получено уравнение для оценки оптимального времени экспозиции по паспортным данным ТДИ, фототоку спектрального фона и продолжительности вспышки. Совпадение расчетов с экспериментальными данными свидетельствует о достаточно хорошем теоретическом осмыслении функционирования ТДИ в части нахождения оптимальной базовой экспозиции для тех или иных вспышек. Это является научной основой для повышения точности САЭС при регистрации частиц аналита интересующего размера.

Благодарности

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

Acknowledgements

This work was financially supported by the RAS Presidium Program № 2012 9.3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / И.Е. Васильева [и др.] // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 4. С. 201-213.
2. 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-II. С. 24-33.
3. Анализаторы МАЭС для получения последовательности атомно-эмиссионных спектров с временем экспозиции 1 мс / Д.О. Селюнин [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 6. С. 21-25.
4. Селюнин Д.О., Бабин С.А., Лабусов В.А. Высокоскоростные анализаторы МАЭС с интерфейсом Gigabit Ethernet // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 39-43
5. Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / Е.В. Шабанова [и др.] // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 186-200.
6. Аполицкий В.Н. Прямой интегрально-сцинтилляционный атомный эмиссионный спектральный метод анализа порошковых проб // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 2. С. 3-9.
7. Бабин С.А., Лабусов В.А. Оценка оптимальных параметров многоэлементных твердотельных детекто-

ров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 1. С. 40-49
8. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / В.А. Лабусов [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. С. 7-13.
9. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») / В. Г. Гаранин [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 69-74.
10. Гаранин В.Г., Ращенко В. В. Программируемые генераторы для возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 54-58.
11. Алгоритм обработки последовательности атомно-эмиссионных спектров во времени для снижения пределов обнаружения элементов / И.Г. Шаталов [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 7. С. 38-43.

REFERENCES

1. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Bus'ko A.E., Kunaev A.B. [Technique of gold and silver determination in geological samples using high time-resolved Scintillation atomic emission analysis]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2010, vol. 14, no. 4, pp. 201-213 (in Russian).
2. Shabanova E.V., Bus'ko A.E., Vasil'eva I.E. [Scintillation Arc Atomic Emission Analysis of Powder Samples Using MAES with High Temporal Resolution]. *Zavodskaia laboratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials], 2012, vol. 78, no. 1-II, pp. 24-33 (in Russian).
3. Seliunin D.O., Labusov V.A., Garanin V.G., Nekliudov O.A., Babin S.A. [MAES analyzers designed to obtain sequences of atomic-emission spectra with 1 ms exposure time]. *Zavodskaia laboratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials], 2011, vol. 77, no. 6, pp. 21-25 (in Russian).
4. Seliunin D.O., Babin S.A., Labusov V.A. [High speed MAES analyzers with Gigabit Ethernet interface]. *Zavodskaia laboratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials], 2012, vol. 78, no 1-II, pp. 39-43 (in Russian).
5. Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Bus'ko A.E., Kunaev A.B. [Estimation of Au- and Ag- particle sizes in geological samples using high time-resolved Scintillation atomic emission analysis]. Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2010, vol. 14, no. 4, pp. 186-200 (in Russian)
6. Apolitskii V.N. [Direct integral-scintillation atomic emission spectral analysis of powder samples]. *Zavodskaia laboratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials], 2010, vol. 76, no. 2, pp. 3-9 (in Russian)
7. Babin S.A., Labusov V.A. [Estimation of the optimal parameters of multi-element solid-state detectors for atomic emission spectral scintillation analysis]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2014, vol. 18, no 1, pp. 40-49 (in Russian).
8. Labusov V.A., Put'makov A.N., Zarubin I.A., Garanin V.G. [New multichannel optical spectrometers based on MAES analyzers]. *Zavodskaia laboratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials], 2012, vol. 78, no 1, pp. 7-13 (in Russian).
9. Garanin V.G., Nekliudov O.A., Petrochenko D.V., Semenov Z.V., Shatalov I.G., Pankratov S.V. [Atomic-emission spectrum analysis software (the "Atom" program)]. *Zavodskaia laboratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials], 2012, vol. 78, no 1, pp. 69-74 (in Russian).
10. Garanin V.G., Rashchenko V.V. [«Fireball» Programmable Generators for Atomic-Emission Spectra Excitation]. *Zavodskaia laboratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials], 2012, vol. 78, no. 1-II, pp. 54-58 (in Russian).
11. Shatalov I.G., Kosykh V.P., Labusov V.A., Nekliudov O.A. [Atomic-emission spectra time sequence processing algorithm reducing the detection limits of elements]. *Zavodskaia laboratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials], 2011, vol. 77, no 7, pp. 38-43 (in Russian).