

Расширение динамического диапазона анализаторов МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000

С.А. Бабин^{1,2}, *В.А. Лабусов^{1,2,3}, Д.О. Селюнин^{1,2}, О.В. Пелипасов^{1,2}

¹Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, д. 1

²ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,

Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, д. 1

³Новосибирский государственный технический университет,

Российская Федерация, 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, д. 20

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

Поступила в редакцию 6 октября 2021 г., после доработки – 11 октября 2021 г

Одно из направлений развития метода атомно-эмиссионного спектрального анализа с источниками возбуждения спектров, имеющими низкую интенсивность уровня спектрального фона, таких как индуктивно связанная или микроволновая плазма, является увеличение динамического диапазона систем регистрации спектров на основе линеек фотодетекторов. Для достижения низких пределов обнаружения необходимо использовать линейки с малым значением СКО шума чтения. Динамический диапазон одиночного чтения таких линеек фотодетекторов обычно не превышает четырех порядков. Увеличение динамического диапазона за счет многократной регистрации и накопления спектров приводит к квадратичному росту времени измерения. Такой способ не позволяет перекрыть весь динамический диапазон интенсивностей спектральных линий индуктивно связанной и микроволновой плазмы, который может достигать 7 порядков, при сохранении приемлемого полного времени регистрации спектра образца. В качестве альтернативы предложено увеличение динамического диапазона в сторону регистрации больших интенсивностей линий за счёт регистрации спектров в течение времени измерения с попеременным чередованием накоплений двух различных продолжительностей. Цель работы – внедрение предложенного режима в анализаторы МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 для увеличения динамического диапазона регистрируемых спектральных линий. В работе получены формулы зависимости отношения сигнал-шум и динамического диапазона регистрации спектральных линий в интегральной атомно-эмиссионной спектрометрии в зависимости от продолжительности накопления, полного времени измерения, уровня спектрального фона и параметров линеек. Теоретически показано, что применение режима регистрации с чередованием накоплений различной продолжительности должно увеличить динамический диапазон измерения линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 на два порядка. Экспериментально показано увеличение динамического диапазона измерения интенсивности спектральных линий лампы полого катода на два порядка до 5 порядков величины.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия, индуктивно-связанная плазма, микроволновая плазма, анализатор спектров, МАЭС, линейки фотодетекторов, расширенный динамический диапазон, чередование времён экспозиций.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2021, vol. 25, no. 4, pp. 340-349

DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.011

Dynamic-range extension of MAES multichannel analyzers based on BLPP-2000 and BLPP-4000 photodetector arrays

Sergey A. Babin^{1,2}, *Vladimir A. Labusov^{1,2,3}, Denis O. Selyunin^{1,2}, and Oleg V. Pelipasov^{1,2}

¹Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Koptuyuga, 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

²VMK-Optoelektronika, pr. Akademika Koptyuga, 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

³Novosibirsk State Technical University, pr. K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073, Russian Federation

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

Submitted 06 October 2021, received in revised form 11 October 2021

One trend in the development of integral atomic emission spectral analysis with low spectral background excitation sources, such as inductively coupled or microwave plasma, is to increase the dynamic range of spectrum recording systems based on photodetector arrays. To achieve low detection limits, it is necessary to use photodetector arrays with low reading noise. The dynamic range of a single readout of such photodetector arrays usually does not exceed four orders of magnitude. The dynamic range increase due to the accumulation of spectra from multiple acquisition leads to a quadratic increase in the measurement time. This method does not allow one to cover the entire dynamic range of spectral line intensities of inductively coupled or microwave plasma (which can reach seven orders of magnitude) while maintaining an acceptable total measurement time of a sample spectrum. As an alternative, it is proposed to increase the dynamic range toward higher line intensities by using two different alternating accumulation times during measurement. The objective of this study is to implement the proposed recording mode in MAES analyzers based on BLPP-2000 and BLPP-4000 photodetector arrays in order to increase the dynamic range of recorded spectral lines. Dependences of the signal-to-noise ratio and the dynamic range of spectral lines recorded in integral atomic emission spectrometry on the accumulation time, the total measurement time, the spectral background level, and the photodetector array parameters are obtained. It is shown theoretically that the use of the recording mode with alternating different accumulation times should increase the dynamic range of BLPP-2000 and BLPP-4000 photodetector arrays by two orders of magnitude. The dynamic range of spectral line intensities of a hollow-cathode lamp is shown experimentally to increase by two orders of magnitude (to five orders of magnitude).

Keywords: atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma, microwave plasma, spectrum analyzer, MAES, photodetector arrays, extended dynamic range, alternating exposure.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в составе атомно-эмиссионных спектрометров все чаще используются высокоскоростные анализаторы МАЭС, созданные на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 или БЛПП-4000 [1, 2]. Малое значение шума чтения (среднеквадратического отклонения (СКО) выходного сигнала линеек в отсутствии излучения) позволяет достигать высокой чувствительности анализатора при регистрации спектральных линий с низким уровнем спектрального фона. Это, в частности, позволило достичь низких пределов обнаружения в сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС) порошковых проб, в спектрах которых уровень спектрального фона настолько мал, что его дробовой шум существенно ниже в сравнении с СКО шума чтения, поскольку регистрация ведется с малым временем базовой экспозиции (продолжительность отдельного накопления) равной единицам миллисекунд [3, 4].

Другой областью, где интенсивность спектрального фона низка, является интегральная атомно-эмиссионная спектрометрия (ИАЭС), где в качестве источника возбуждения спектра выступает индуктивно-связанная (ИСП) [5] или микроволновая плазма (МП) [6–8], динамический диапазон изменения интенсивности спектральных линий в которых может достигать 7 порядков. Динамический диапазон линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 при однократной регистрации спектра составляет около

8000 и 5000 соответственно. Его можно увеличивать за счёт многократной регистрации и накопления спектров в корень из количества накоплений раз, но даже при 100 накоплениях увеличение составит всего в 10 раз, что недостаточно для перекрытия динамического диапазона интенсивностей линий ИСП и МП.

В случаях недостатка динамического диапазона в ИАЭС обычно строят дополнительный градуировочный график для спектральной линии определяемого элемента другой чувствительности или же производят анализ с поэтапным разбавлением пробы. Однако данные способы имеют недостатки: не всегда можно подобрать в регистрируемом диапазоне подходящую спектральную линию, разбавление же увеличивает время проведения анализа.

В случае наличия в регистрируемом спектральном диапазоне всего одной аналитической линии элемента с низкой концентрацией его спектральную линию можно обнаружить, увеличив время базовой экспозиции линейки до тех пор, пока дробовой шум фона не станет существенно больше шума чтения. Однако при высокой концентрации этого элемента для исключения «зашкала» линии (заполнения зарядовой ёмкости соответствующих фотоячеек линейки фотогенерированными электронами) необходимо уменьшить время базовой экспозиции. Представляется возможным расширение динамического диапазона регистрации спектральных линий эмиссии в сторону высоких интенсивностей путём попеременного использования двух различных

времен базовой экспозиции анализаторов МАЭС с линейками БЛПП-2000 или БЛПП-4000.

Цель статьи – расширение динамического диапазона анализаторов МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 за счёт двух попеременно меняющихся базовых экспозиций. Теоретическая оценка оптимальных режимов работы линеек фотодетекторов при реализации способа интегральной атомно-эмиссионной спектрометрии в зависимости от их характеристик и уровня спектрального фона. Экспериментальное подтверждение полученных зависимостей. Создание анализаторов МАЭС, реализующих работу с двумя попеременно меняющимися базовыми экспозициями.

ОТНОШЕНИЕ СИГНАЛ/ШУМ И ДИНАМИЧЕСКИЙ ДИАПАЗОН ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ

Рассмотрим, как влияют параметры линеек фотодетекторов на пределы обнаружения и регистрируемый динамический диапазон (ДД) в ИАЭС. Определим спектральную линию, как распределение освещенности на поверхности линейки вдоль шага следования фотоячеек, при этом центру каждой фотоячейки будет соответствовать своя длина волны. Обычно это распределение имеет форму функции Гаусса или комбинации функций Гаусса и Лоренца [9]. Чтобы зарегистрировать величину интенсивности излучения в каждой фотоячейке линейки фотодетектора производят накопление фотогенерированного заряда, вызванного фототоком в ячейке, который, в свою очередь, пропорционален интенсивности излучения, попадающего на фотоячейку. Продолжительность такого накопления называют временем базовой экспозиции – τ . Таким образом, зарегистрированная величина интенсивности (далее – **зарегистрированная интенсивность**) излучения в абсолютных числах может быть выражена в электронах. В ПО «Атом» [10] она, по умолчанию, выражается в относительных единицах – в процентах от «зашкала», который приблизительно соответствует полной зарядовой емкости отдельной фотоячейки n_{fw} , выраженной в электронах. Для упрощения будем считать, что спектральная линия целиком регистрируется одной фотоячейкой, при этом максимум интенсивности по длине волны приходится на геометрический центр фотоячейки. Зарегистрированная интенсивность спектральной линии находится на подложке, которая складывается из зарегистрированной интенсивности спектрального фона и темнового тока фотоячейки. В качестве аналитического сигнала будем считать амплитуду спектральной линии (n) – разность зарегистрированных интенсивностей от фотоячейки, регистрирующей спектральную линию (n_1), и соседней фотоячейки, регистрирующей подложку спектральной линии (n_0), обе величины получены в результате

усреднения по выборке из N последовательно зарегистрированных интенсивностей

$$n = \overline{n_1} - \overline{n_0} \tag{1}$$

Для простоты предположим высокую стабильность источника возбуждения спектров эмиссии анализируемой пробы, Тогда, соответственно, интенсивность регистрируемых спектральных линий элементов будет постоянной в течение всего времени измерения T ,

$$T = N \tau. \tag{2}$$

Значения n_1 и n_0 можно выразить как

$$n_1 = (j+i)\tau, \quad n_0 = j\tau, \tag{3}$$

где i – фототок, генерированный потоком фотонов спектральной линии (далее под **интенсивностью** будем считать порожденный интенсивностью спектральной линии фототок в ячейке и выраженный в электронах или процентах за секунду), j суммарный ток, состоящий из фототока, генерируемого потоком фотонов спектрального фона j_{bk} , и темнового тока j_d , зависящего от температуры линейки фотодетекторов

$$j = j_{bk} + j_d. \tag{5}$$

Шум зарегистрированной интенсивности для фотоячейки, на которую приходится подложка спектральной линии, определяется как корень из суммы квадратов СКО её дробового шума и шума чтения линейки (σ_{rd}) [3], а поскольку в расчете берется разность двух измерений, каждое из которых было усреднено по N накоплениям, то СКО шума зарегистрированной интенсивности для фотоячейки определяется следующим выражением

$$\sigma_n = \sqrt{\frac{2}{N}} \sqrt{j\tau + \sigma_{rd}^2}. \tag{6}$$

Пределы обнаружения будут определяться отношением сигнал-шум (**ОСШ**): во сколько раз регистрируемый сигнал превышает СКО случайного шума (SNR)

$$SNR = i \sqrt{\frac{\tau T}{2(j\tau + \sigma_{rd}^2)}}. \tag{7}$$

Продолжительность полного времени измерения T определяется конкретной методикой анализа, например, при анализе жидкостей с использованием МП оно лежит в пределах от 3 до 15 с [8]. Варьируя τ при фиксированном T , можно достигать разных значений ОСШ.

На рис. 1 точками приведена экспериментально полученная зависимость $SNR(\tau)$ для БЛПП-2000. Данная зависимость получена только на основании измеренных значений СКО спектра в отсутствии

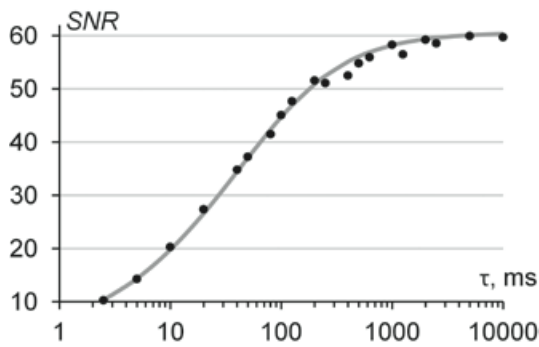


Рис. 1. Зависимость ОСШ от времени базовой экспозиции при $T = 10$ с. На экспериментально измеренные значения (точками) наложена теоретическая функция (сплошным) для БЛПП-2000 (7).

Fig. 1. Signal-to-noise ratio as a function of the base exposure time for $T = 10$ s. The experimentally measured values (dots) are superimposed on the theoretical function (solid curve) for BLPP-2000 (7).

спектральных линий, тогда как в качестве сигнала использовалась амплитуда гипотетической спектральной линии с интенсивностью $i = 1\% \cdot c^{-1}$ при разных τ . Такое упрощение справедливо, поскольку эта линейка фотодетекторов имеет нелинейность зависимости выходного сигнала от интенсивности менее 1%. На точки наложена теоретическая функция (7), для которой значение i было подобрано методом наименьших квадратов. Видно, что выражение (7) достаточно точно аппроксимирует экспериментальные данные.

Из (7) и графика видно, что при малых временах базовой экспозиции, когда в общем шуме превалирует шум чтения линейки фотодетекторов, ОСШ зависит от τ корневым образом. При более высоких временах базовой экспозиции, когда в общем шуме начинает преобладать дробовой шум, ОСШ выходит на асимптоту

$$SNR_{\max} = SNR_{\tau \rightarrow \infty} = i \sqrt{\frac{T}{2j}} \quad (8)$$

Также из (7) и (8) следует, что в случае, если дробовой шум равняется шуму чтения, то ОСШ составляет 70% от асимптоты

$$SNR(\tau^*) = \frac{1}{\sqrt{2}} SNR_{\max} \quad (9)$$

где τ^* время базовой экспозиции, при котором дробовой шум равен шуму чтения

$$j\tau^* = \sigma_{rd}^2 \quad (10)$$

Значение τ^* можно рассматривать в качестве нижней границы при выборе базового времени экспозиции в ИАЭС для конкретной линейки фотодетекторов и уровня спектрального фона. При анализе жидкостей на спектрометре «Гранд-СВЧ»

Таблица

Параметры линеек фотодетекторов при температуре 20 °С и рассчитанное время τ^* для минимального уровня фона для спектрометра «Гранд-СВЧ»

Table

Photodetector array parameters at a temperature of 20 °C and the minimum base exposure time τ^* calculated for the minimum background level of the Grand-MP spectrometer

Параметр	БЛПП-2000	БЛПП-4000	БЛПП-369М1
$S, \text{мкм}^2 \cdot 10^3$	14	1.4	12.5
$n_{fw}, e \cdot 10^3$	200	80	2000
σ_{rd}, e^-	25	16	120
$j_d, e^- \cdot \text{мс}^{-1}$	3.2	0.29	200
$j_{bk}, e^- \cdot \text{мс}^{-1}$	3	0.3	2.7
$\tau^*, \text{мс}$	100	430	70

уровень спектрального фона таков, что значения j_{bk} для БЛПП-2000 лежали от 3 до 30 $e^- \cdot \text{мс}^{-1}$, медианное значение 5 $e^- \cdot \text{мс}^{-1}$. В таблице приведены рассчитанные τ^* для минимальной из указанных интенсивностей спектрального фона, исходя из параметров линеек БЛПП-2000, БЛПП-4000 и БЛПП-369М1, при этом квантовая эффективность всех линеек бралась одинаковой. Темновой ток (j_d) в таблице приводится как максимальный среди всех фотоячеек данного типа линейки фотодетекторов при температуре 20 °С.

Высокие значения ОСШ позволяют не только регистрировать менее яркие линии спектра, но и снизить ошибку определения значения интенсивности спектральных линий.

На рис. 2 приведен зарегистрированный участок спектра на разных временах базовой экспозиции при полном времени измерения 10 с. Из рис. 2 видно, что при базовом времени экспозиции 10 мс спектральная линия Mo 293.520 нм плохо различима на фоне дробового шума, создаваемого спектральным фоном, при 100 мс становится отчетливо различима, а при 500 мс различима также соседняя спектральная линия W 293.5629 нм. Более высокое ОСШ при 500 мс позволяет более достоверно определять фон под спектральной линией и, тем самым, дает меньшую погрешность определения концентрации.

Другим важным параметром является регистрируемый динамический диапазон (ДД), который определяется как отношение максимально возможной регистрируемой интенсивности спектральной линии к минимальной. Будем считать, что интенсивность минимальной спектральной линии такова, что её амплитуда в 3 раза превышает СКО шума сигнала фотоячейки, регистрирующей подложку спектральной линии

$$i_{\min} = \frac{3\sigma_n}{\tau} \quad (11)$$

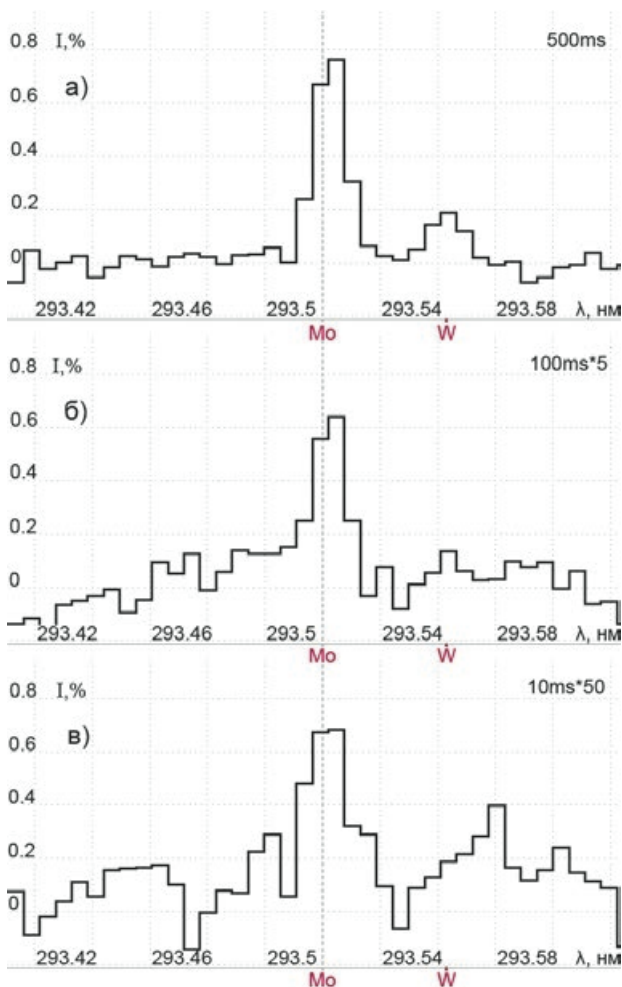


Рис. 2. Участок спектра азотной микроволновой плазмы в окрестности линии Mo 293.520, зарегистрированный с помощью БЛПП-2000 на спектрометре «Гранд-СВЧ» при времени измерения 10 с и разных временах базовой экспозиции: а) 500 мс б) 100 мс в) 10 мс. Зарегистрированная интенсивность нормирована на время базовой экспозиции.

Fig. 2. Spectral region of nitrogen microwave plasma near the Mo 293.520 spectral line recorded by the Grand-MP spectrometer using BLPP-2000 for a measurement time of 10 s and different base exposure times: 500 ms (a), 100 ms (b), and 10 ms (c). The recorded intensity is normalized to the base exposure time.

Максимальная интенсивность определяется величиной полной зарядовой емкости фотодетектора n_{fw} , при переполнении которой регистрируемый сигнал перестает увеличиваться

$$i_{max} = \frac{n_{fw}}{\tau} - j. \quad (12)$$

Тогда ДД (Dynamic Range – DR) регистрируемых спектральных линий можно выразить как

$$DR = \frac{1}{3} (n_{fw} - j\tau) \sqrt{\frac{T}{2(j\tau + \sigma_{rd}^2)}}. \quad (13)$$

Рассмотрим зависимость $DR(\tau)$ и $SNR(\tau)$ в одном масштабе. Для этого введем SNR нормированный на SNR_{max} из (8)

$$SNR[\%] = \sqrt{\frac{j\tau}{j\tau + \sigma_{rd}^2}} \cdot 100\%. \quad (14)$$

Также введем DR нормированный на максимальный динамический диапазон, который достигается при регистрации на минимально возможном времени базовой экспозиции τ_{min}

$$DR[\%] \approx \frac{(n_{fw} - j\tau)\tau_{min}\sigma_{rd}}{n_{fw}\sqrt{\tau(j\tau + \sigma_{rd}^2)}} \cdot 100\%. \quad (15)$$

График зависимостей (14) и (15) от τ приведен на рис. 3. Он построен исходя из параметров линейки БЛПП-2000, стабилизированном на температуре 20 °С, и уровня спектрального фона $j_{bk} = 3 \text{ e}^- \cdot \text{мс}^{-1}$. При $\tau = 1 \text{ с}$ SNR составляет 95 % от предельного, а DR 1 % от максимального. Для БЛПП-4000 графики будут иметь аналогичную форму, но будут смещены в сторону больших τ . В случае с БЛПП-4000 при $\tau = 1 \text{ с}$ SNR составляет 83 %, а DR - 2 % от максимального.

При необходимости определения элементов, концентрация которых в анализируемой пробе велика, устанавливают наиболее низкое время базовой экспозиции, при котором перестают возникать переполнения зарядовой емкости фотоячеек; а для определения элементов с низкой концентрацией в пробе (получения низких пределов обнаружения), необходимо вести регистрацию на больших временах базовой экспозиции, при которых вклад

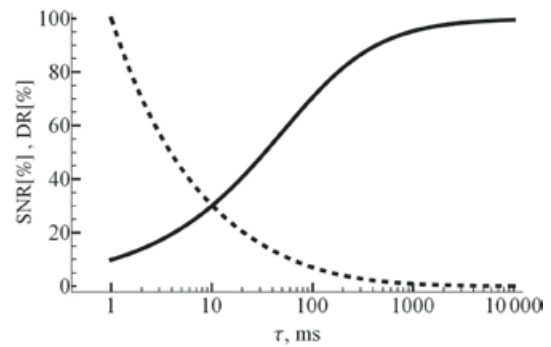


Рис. 3. Зависимость доли SNR от SNR_{max} (сплошным) и доли DR от $DR(\tau_{min})$ (пунктиром) от базового времени экспозиции для линейки БЛПП-2000. Параметры соответствуют типовой регистрации спектра микроволновой плазмы «Гранд-СВЧ».

Fig. 3. Dependence of the SNR to SNR_{max} ratio (solid curve) and the dependence of the DR to $DR(\tau_{min})$ ratio (dotted curve) on the base exposure time for a BLPP-2000 detector. The parameters correspond to the typical recording parameters of the microwave plasma spectrum by the Grand-MP spectrometer.

дробового шума будет больше или равен шуму чтения линейки фотодетекторов.

Ввиду невозможности одновременного достижения высокого ОСШ и ДД при регистрации анализатором МАЭС на фиксированном времени базовой экспозиции актуальной является задача обеспечения регистрации этим анализатором непрерывной последовательности спектров попеременно на двух разных временах базовой экспозиции.

РАСШИРЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ДИАПАЗОНА

В стандартном режиме измерения спектров анализатором МАЭС происходит регистрация N накоплений продолжительностью τ (рис. 4, а). Расширение динамического диапазона для анализаторов МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 и БЛПП-4000 было получено за счет внедрения механизма регистрации на двух базовых экспозициях τ_1 и τ_2 , где $\tau_1 < \tau_2$ (рис. 4, б). Между накоплениями с разной базовой экспозицией отсутствуют пропуски во времени, а равномерное распределение накоплений большой и малой продолжительности по времени измерения позволяет минимизировать различия в усредненном результате для двух типов накоплений в случае наличия неравномерности подачи пробы во времени. Изменения в режимах работы анализатора МАЭС связаны с работой программы таймера МАЭС, генерирующего синхросигнал старта экспозиции. Переключение между двумя режимами осуществляется в ПО «Атом».

Для работы в режиме попеременного чередования двух экспозиций (далее режим расширенного динамического диапазона – режим РДД) нужно, чтобы взаимовлияние между сигналами в следующих друг за другом накоплениях было минимальным. То есть сигнал, превышающий порог насыщения в одном накоплении, не должен вносить существенный вклад в следующее накопление. Измерения показали, что для рассматриваемых линеек величина оста-

точного заряда не превышает 0.1 % от исходного, поэтому связанная с этим добавка в накоплении продолжительностью τ , является незначительной по отношению к случайной погрешности регистрации из-за наличия дробового шума.

ОПТИМИЗАЦИЯ БАЗОВЫХ ВРЕМЁН ЭКСПОЗИЦИЙ АНАЛИЗАТОРА

В режиме РДД меньшее время экспозиции (τ_1) следует устанавливать таким образом, чтобы спектральные линии самой высокой интенсивности не приводили к переполнению зарядовой емкости отдельных фотоячеек. Большее время экспозиции (τ_2) обычно стремятся увеличить для обеспечения наиболее низких пределов обнаружения. Ограничением на выбор τ_2 является необходимость наличия перекрытия двух диапазонов регистрации. Интенсивности одних и тех же спектральных линий, которые на τ_2 вызывают переполнение зарядовой емкости фотоячеек линейки, при регистрации на τ_1 должны иметь достаточную амплитуду, чтобы не оказывать существенного влияния на случайную погрешность определения концентрации элемента. В качестве критерия степени перекрытия двух диапазонов регистрации с τ_1 и τ_2 выберем ОСКО зарегистрированной спектральной линии на τ_1 (RSD_1).

ОСКО (RSD) можно выразить следующим выражением, где в качестве значения берется амплитуда зарегистрированного сигнала от спектральной линии

$$RSD = \frac{\sqrt{i\tau + 2j\tau + 2\sigma_{rd}^2}}{i\tau\sqrt{N}} \quad (16)$$

Подставив в выражение максимальную интенсивность, которую можно зарегистрировать на τ_2 (12), при времени базовой экспозиции τ_1 получим, что ОСКО (далее **переходное ОСКО**) определяется следующим уравнением

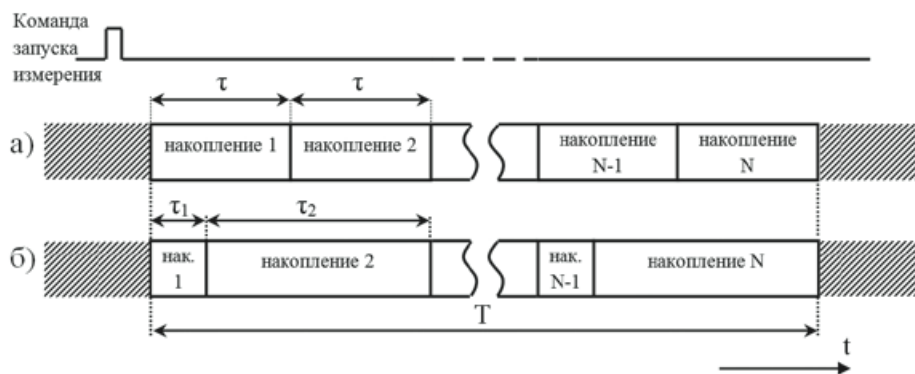


Рис. 4. Временная диаграмма, иллюстрирующая разбиения на накопления при регистрации спектров анализатором МАЭС: а) в обычном режиме работы б) в режиме попеременного чередования двух экспозиций.

Fig. 4. Time diagram illustrating the division into accumulations during spectrum recording by the MAES analyzer a) standard operation mode b) mode with two alternating exposure times.

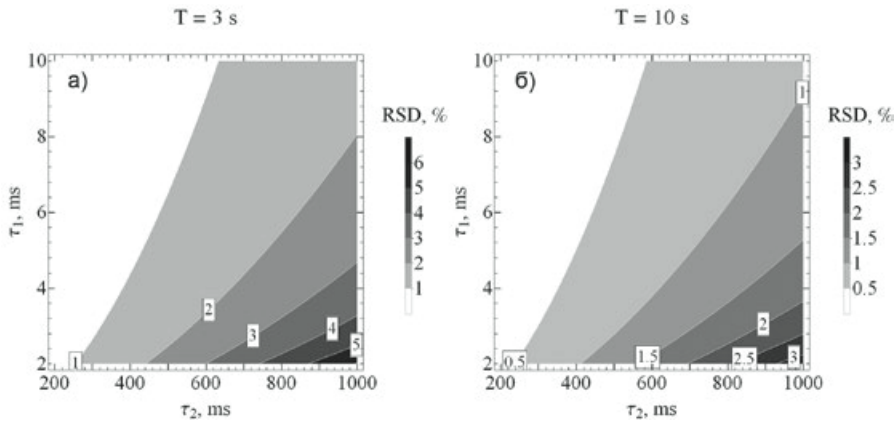


Рис. 5. Переходное ОСКО в зависимости от τ_1 и τ_2 для линейки фотодетекторов БЛПП-2000 при минимальном уровне спектрального фона $j_{bk} = 3 \text{ e} \cdot \text{мс}^{-1}$ и времени измерения 3 с (а) и 10 с (б).

Fig. 5. Threshold RSD as a function of the exposure times τ_1 and τ_2 for a BLPP-2000 photodetector array at the minimum background level $j_{bk} = 3 \text{ e} \cdot \text{мс}^{-1}$ for a total measurement time of 3 s (a) and 10 s (b).

$$RSD_1^2(i_{\max}[\tau_2]) = \frac{\tau_2(\tau_1 + \tau_2)(n_{fw}\tau_1 + j\tau_1\tau_2 + 2\tau_2\sigma_{rd}^2)}{T\tau_1^2(n_{fw} - j\tau_2)^2}. \quad (17)$$

На рис. 5 показано полученное по формуле (17) расчетное значение переходного ОСКО зарегистрированной амплитуды спектральной линии в процентах в зависимости от τ_1 и τ_2 . Чем большее значение переходного ОСКО получается, тем меньше степень перекрытия диапазонов. В качестве допустимого уровня перекрытия выберем RSD_1 , не превышающее 1 %

$$RSD_1(i_{\max}[\tau_2]) \leq 0.01. \quad (18)$$

Численное решение этого уравнения в зависимости от τ_1 и τ_2 приведены на рис. 6 в виде изолиний для разной продолжительности измерения T . Руководствуясь данными графиками можно определить пары τ_1 и τ_2 при работе с БЛПП-2000 и БЛПП-4000 в режиме РДД.

Из графиков на рис. 5 и 6 видно, что чем больше полное время измерения T , тем большее число

накоплений и тем большую разность между τ_1 и τ_2 можно использовать для обеспечения заданного значения RSD_1 . Помимо этого регистрация с помощью БЛПП-2000 обеспечивает бóльшую допустимую разность между τ_1 и τ_2 , относительно регистрации на БЛПП-4000.

Оценим, как изменятся пределы обнаружения и ДД при переходе от стандартного режима регистрации на τ_2 к регистрации в режиме РДД на τ_1 и τ_2 , т.е. за счет регистрации спектральных линий более высоких интенсивностей. Из (11) следует, что минимальная регистрируемая интенсивность линий в режиме чередования двух экспозиций τ_1 и τ_2 при $\tau_1 < \tau_2$ определяется как

$$i_{\min}[\tau_1, \tau_2] = \frac{3}{\tau_2} \sqrt{\frac{2(\tau_1 + \tau_2)(j\tau_2 + \sigma_{rd}^2)}{T}}. \quad (19)$$

Минимальная регистрируемая интенсивность линий в случае, если то же полное время регистрации T будут производиться накопления с базовым временем экспозиции τ_2

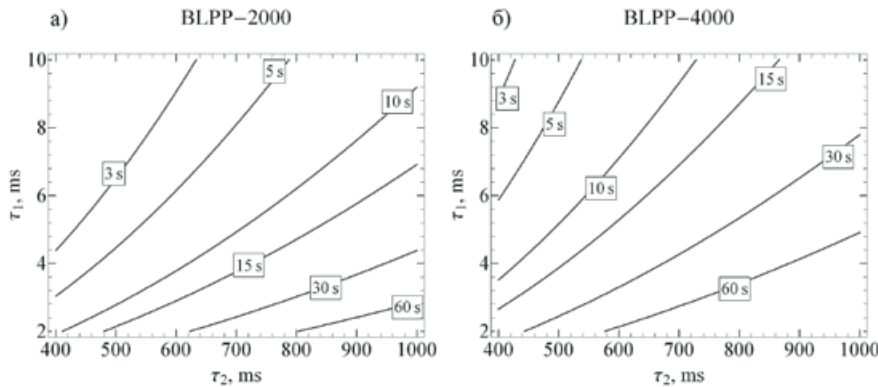


Рис. 6. Значения τ_2 , в зависимости от τ_1 при котором выполняется условие переходное ОСКО = 1 % при разных временах полного измерения – T для БЛПП-2000 (а) и БЛПП-4000 (б), уровень спектрального фона минимальный.

Fig. 6. Values of τ_2 as a function of τ_1 for which the threshold RSD = 1% for different measurement times T for BLPP-2000 (a) and BLPP-4000 (b). The spectral background level is minimal.

$$i_{\min}[\tau_2] = 3 \cdot \sqrt{\frac{2(j\tau_2 + \sigma_{rd}^2)}{\tau_2 T}} \quad (20)$$

Отношение минимальных интенсивностей (19) и (20) показывает, что переход в режим РДД практически не изменяет пределы обнаружения. Например, для 2 и 200 мс увеличение нижних пределов составляет менее 0.5 %

$$\frac{i_{\min}[\tau_2]}{i_{\min}[\tau_1, \tau_2]} = \sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_2}} \quad (21)$$

Увеличение же регистрируемых максимальных интенсивностей (12) практически полностью определяется отношением τ_1 к τ_2

$$\frac{i_{\max}[\tau_1, \tau_2]}{i_{\max}[\tau_2]} = \frac{(n_{fw} - j\tau_1)\tau_2}{(n_{fw} - j\tau_2)\tau_1} \approx \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad (22)$$

И, как следствие, на это же отношение увеличится динамический диапазон

$$\frac{DR[\tau_1, \tau_2]}{DR[\tau_2]} \approx \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad (23)$$

На рис. 7 показано как меняется отношение τ_2 к τ_1 в зависимости от τ_1 . Из зависимости следует, что при регистрации на больших τ_1 (и, соответственно, τ_2) переход в режим РДД даст меньшее относительное увеличение ДД, чем при регистрации на малых τ_2 . Перспективным способом выполаживания данной зависимости в области больших значениях τ_2 (более 1 с) является регистрация для одного накопления продолжительностью τ_2 (длинного) нескольких накоплений продолжительностью τ_1

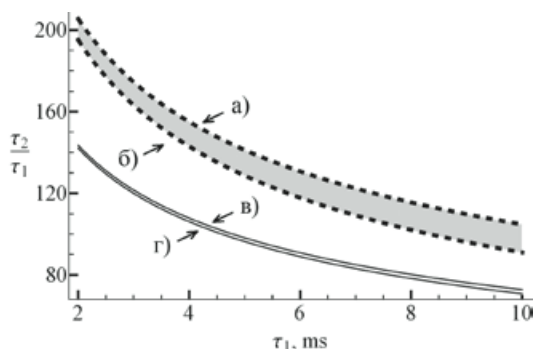


Рис. 7. Отношение τ_2 к τ_1 в зависимости от τ_1 , при котором выполняется условие (18) для БЛПП-2000, пунктиром (а, б) и БЛПП-4000, сплошным (в, г) для минимального уровня спектрального фона (а, в), и максимального (б, г), $T = 10$ с.

Fig. 7. Ratio of τ_2 to τ_1 as a function of τ_1 that satisfies condition (18) for BLPP-2000 (a, b, dotted curves) and BLPP-4000 (c, d, solid curves) for the minimum (a, c) and maximum (b, d) spectral background levels; $T = 10$ s.

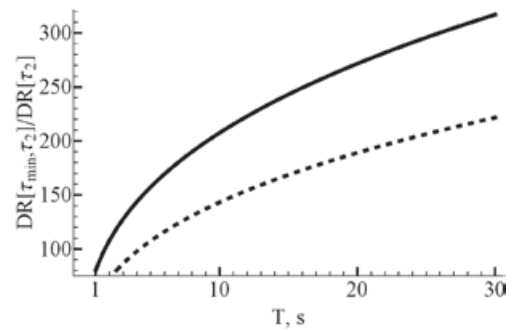


Рис. 8. Кратность увеличения ДД в режиме РДД относительно стандартного в зависимости от полного времени измерения T , для БЛПП-2000 (сплошным) и БЛПП-4000 (пунктиром).

Fig. 8. Multiplicity of the dynamic range increase in the mode with two alternating exposure times relative to the standard operation mode as a function of the measurement time T for BLPP-2000 (solid curve) and BLPP-4000 (dotted curve).

(коротких). Из рисунка также видно, как скажется величина уровня фона на увеличение ДД при переходе в режим РДД. Изменения спектрального фона в диапазоне характерном для спектрометра «Гранд-СВЧ» при анализе жидкостей, (уровень приблизительно лежит в диапазоне от 1 до 10 уровней темнового тока соответствующего фотодетектора) не сильно сказывается на изменении в ДД, особенно это касается БЛПП-4000.

Наибольший прирост при переходе в режим РДД будет при минимальном значении τ_1 (рис. 7). При этом, чем больше полное время измерения T , тем больше число накоплений и тем больший прирост должен обеспечивать переход в режим РДД. Из рис. 8 видно, что отношение ДД в обычном режиме к ДД в расширенном режиме зависит от T корневым образом. Для типичного полного времени измерения T характерного для ИСП и МП анализов, составляющего менее минуты, выигрыш в ДД от перехода из стандартного режима регистрации в режим РДД, согласно результатам численного моделирования, приведенного на рис. 8 для линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000, можно оценить в 2 порядка.

Фактический предельно достижимый выигрыш по увеличению ДД, достижимый путем увеличения T зависит от того на сколько стабильны интенсивности спектральных линий во времени. При наличии определенной нестабильности, например дрейфа интенсивности во времени, начиная с определенного количества накоплений, дальнейшее увеличение их количества не будет приводить к снижению ОСКО регистрируемых амплитуд спектральных линий. Степень нестабильности сигнала не входит в рассматриваемую модель, поэтому прирост ДД при переходе в режим РДД можно оценить в 2 порядка.

Абсолютные значения ДД, теоретически достижимые в режиме РДД, приведены на рис. 9

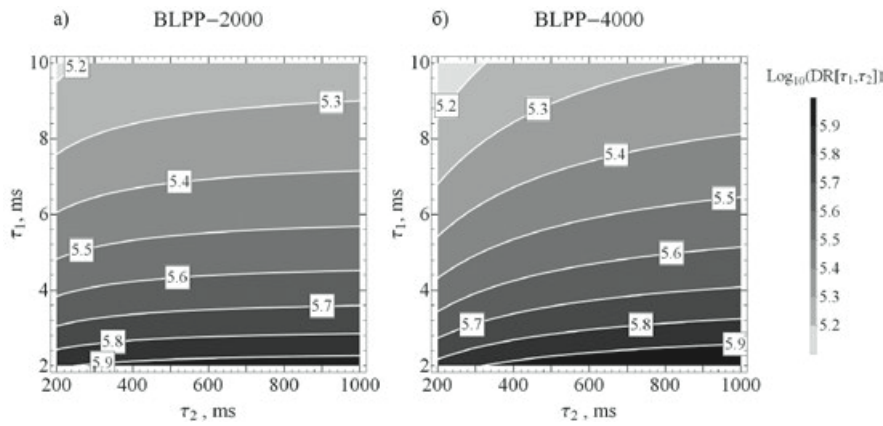


Рис. 9. Значение логарифма динамического диапазона при регистрации в режиме РДД в зависимости от τ_1 и τ_2 для линейки фотодетекторов БЛПП-2000 (а) и БЛПП-4000 (б), время измерения 10 с, интенсивность фона минимальная.

Fig. 9. Logarithm of the dynamic range as a function of τ_1 and τ_2 for recording by BLPP-2000 (a) or BLPP-4000 (b) photodetector arrays with two alternating exposure times for a measurement time of 10 s and the minimum spectral background.

для БЛПП-2000 и БЛПП-4000. Из графиков видно, что увеличение ДД за счет увеличения τ_2 , то есть снижения регистрируемой минимальной интенсивности спектральных линий в рассматриваемом диапазоне значений τ_1 и τ_2 незначительно (особенно для БЛПП-2000). Тогда как увеличение ДД за счет снижения τ_1 , то есть увеличения регистрируемой максимальной интенсивности, имеет резко выраженный характер. Сравнение графиков рис. 5, б и рис. 9, а позволяет сделать вывод, что увеличение τ_2 при фиксированном τ_1 приводит к увеличению переходного ОСКО, при этом существенного увеличение динамического диапазона не происходит.

В работе [8] регистрация производилась на спектрометре «Гранд-СВЧ» линейкой БЛПП-2000 на временах экспозиций 2 и 200 мс при полном времени измерения 10 с. Переходное ОСКО при таких базовых временах экспозиции составляет 0.5 % (рис. 5, б). Для обеспечения значения переходного ОСКО в 1 % (то есть при более слабом перекрытии диапазонов) необходимо было производить регистрацию на временах экспозиции 2 и 400 мс, однако из рис. 3 видно, что для БЛПП-2000 ОСШ при базовом времени экспозиции 200 мс не сильно отличается от 400 мс (менее 10 %), то есть ДД увеличится также на величину около 10 %.

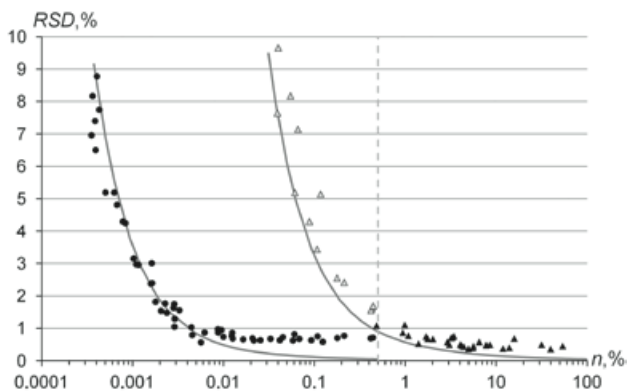


Рис. 10. Зависимость ОСКО от амплитуды зарегистрированных спектральных линий лампы полого катода Cu-Zn, полученных на спектральном приборе «Гранд-2» фотодетектором БЛПП-2000 в режиме РДД при $\tau_1 = 2.5$ мс (\blacktriangle), $\tau_2 = 500$ мс (\bullet), время измерения 10.05 с. На график наложены теоретические зависимости RSD[n] соответствующие двум временам экспозиции.

Fig. 10. Dependence of the RSD on the amplitudes of spectral lines of a Cu-Zn hollow-cathode lamp obtained on the Grand-2 spectral device using a BLPP-2000 photodetector array with two alternating exposure times $\tau_1 = 2.5$ ms (\blacktriangle) and $\tau_2 = 500$ ms (\bullet) for a measurement time of 10.05 s. The theoretical dependences of RSD[n] corresponding to both exposure times are superimposed on the graph.

В практических измерениях значение переходного ОСКО не должно превышать СКО случайной ошибки измерения, связанной с неравномерностью подачи пробы и долговременной стабильностью темнового тока линейки фотодетекторов. В качестве примера была проведена регистрация спектра лампы полого катода (Cu-Zn) на спектральном приборе «Гранд-2» [11] в режиме РДД с временами экспозиции 2.5 и 500 мс. На рис. 10 приведена зависимость ОСКО амплитуд зарегистрированных спектральных линий от самих амплитуд для выборки из 20 измерений продолжительностью 10.05 с. Для отображения в одном масштабе значения зарегистрированных интенсивностей при базовой экспозиции τ_2 были нормированы на отношение τ_2 к τ_1 . Положение перехода с одного диапазона регистрации на другой, показано на графике вертикальной пунктирной линией и соответствует 0.5 %. Переходное ОСКО в этой точке составляет около 1 %, что совпадает с теоретически предсказанной (рис. 6а). Теоретические зависимости RSD[n], полученные из (16), отличаются от измеренных при RSD < 0.5 %, что может быть связано с наличием дрейфа интенсивности спектральных линий лампы полого катода, который не был учтён в модели. Видно, что ДД увеличен на два порядка и составляет не менее 5 порядков величины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены формулы зависимости отношения сигнал-шум и динамического диапазона регистрации спектральных линий в интегральной атомно-эмиссионной спектрометрии в зависимости от базовой экспозиции анализатора МАЭС, полного времени измерения, уровня спектрального фона и параметров линеек фотодетекторов.

Предложено увеличение динамического диапазона в сторону регистрации больших интенсивностей линий за счёт непрерывной регистрации спектров в течение времени измерения с попеременным чередованием двух попеременно меняющихся различных базовых экспозиций. Теоретически показано, что применение этого режима работы должно увеличить динамический диапазон измерения на два порядка.

Этот режим работы внедрен в анализаторы МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000. Экспериментально показано увеличение динамического диапазона измерения интенсивности спектральных линий лампы полого катода на два порядка до 5 порядков величины. Данный режим работы будет наиболее эффективен в интегральной атомно-эмиссионной спектрометрии со стабильными источниками возбуждения спектра, таких как ИСП и МП плазма.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабин С.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Дзюба А.А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1-2. С. 108-113.
2. Бабин С.А., Селюнин Д.О., Лабусов В.А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 96-102.
3. 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.
4. Дзюба А.А., Лабусов В.А., Бабин С.А. Оптимизация базовой экспозиции твердотельного детектора излучения в сцинтилляционном атомно-эмиссионном спектральном анализе // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 1. С. 6-12.
5. Пелипасов О.В., Лохтин Р.А., Лабусов В.А., Пелевина Н.Г. Аналитические возможности спектрометра «Гранд» при анализе растворов с использованием индуктивно-связанной плазмы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-II. С. 82-85.
6. Спектрометр с микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» для Атомно-эмиссионного анализа / О.В. Пелипасов [и др.] // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 1. С. 24-34.
7. Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Атомно-эмиссионный спектрометр с азотной микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» // Аналитика. 2020. Т. 10. № 2. С. 140-147.
8. Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н. Атомно-эмиссионные спектрометры с азотной микроволновой плазмой: монография. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2021. 211 с.

9. Вашченко П.В., Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Борисов А.В. Расширение диапазона определяемых содержаний элементов за счет использования линий с самопоглощением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 112-116.
10. Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» / В.Г. Гаранин [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 103-111.
11. Лабусов В.А., Бехтерев А.В., Гаранин В.Г. Спектрометры с анализаторами МАЭС на основе новых линеек фотодетекторов // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 4. С. 262-272.

REFERENCES

1. Babin S. A., Labusov V. A., Selyunin D. O., Dzyuba A. A. [BLPP-2000 array based high-speed multichannel analyzers of atomic emission spectra], *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2015. vol. 81, no. 1. part II, pp. 108-113 (in Russian).
2. Babin S. A., Selyunin D. O., Labusov V. A. High-speed multichannel MAES analyzers based on Blpp-2000 and Blpp-4000 photodetector arrays, *Inorganic materials*, 2020, vol. 56, no. 14, pp. 1431-1435. DOI: 10.1134/S0020168520140022
3. 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' [Analytiks and Control]*, 2014, vol. 18, no. 1, pp. 40-49. DOI: 10.15826/analitika.2014.18.1.004 (in Russian).
4. Dzyuba A. A., Labusov V. A., Babin S. A. [Basic exposure time optimization of a solid-state radiation detector in scintillation atomic emission spectrometry], *Analitika i kontrol' [Analytiks and Control]*, 2015, vol. 19, no. 1, pp. 6-12. DOI: 10.15826/analitika.2015.19.1.005 (in Russian).
5. Pelipasov O. V., Lokhtin R. A., Labusov V. A., Pelevina N. G. Analytical capabilities of a Grand spectrometer in analysis of solutions using inductively coupled plasma, *Inorganic materials*, 2020, vol. 56, no. 14, pp. 1446-1449. DOI: 10.1134/S0020168520140113
6. Pelipasov O.V., Labusov V.A., Put'makov A.N., Chernov K.N., Borovikov V.M., Burumov I.D., Selyunin D.O., Garaniin V.G., Zarubin I.A. [Grand-MP - microwave plasma-atomic emission spectrometer], *Analitika i kontrol' [Analytiks and Control]*, 2019, vol. 23, no. 1, pp. 24-34. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.004 (in Russian).
7. Pelipasov O.V., Labusov V.A., Put'makov A.N. [Grand-MP - atomic emission spectrometry with microwave plasma], *Analitika [Analytiks]*, 2020, vol. 10, no. 2, pp. 140-147. DOI: 10.22184/2227-572X.2020.10.2.140.146 (in Russian).
8. Pelipasov O.V., Labusov V.A., Put'makov A.N. *Atomno-emissionnye spektrometry s azotnoi mikrovolnovoi plazmoi [Atomic emission spectrometers with nitrogen microwave plasma]*. Novosibirsk, Publishing house of NSTU, 2021, 211 p. (in Russian)
9. Vashchenko P.V., Labusov V.A., Garaniin V.G., Borisov A.V. Expansion of the element content range through the use of self-absorption lines, *Inorganic materials*, 2020, vol. 56, no. 14, pp. 1441-1445. DOI: 10.1134/S0020168520140137
10. Garaniin V.G., Neklyudov O.A., Petrochenko D.V., Semenov Z.V., Pankratov S.V., Vashchenko P.V. ["Atom" software for atomic spectral analysis] *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2019, vol. 85, no. 1 part II, pp. 103-111. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-103-111 (in Russian).
11. Labusov V.A., Bekhterev A.V., Garaniin V.G. [Spectrometers with MAES analyzers based on new photodetector arrays], *Analitika i kontrol' [Analytiks and Control]*, 2021, vol. 25, no. 4, pp. 262-272. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.002 (in Russian).