

Содержание

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

BASIC EXPOSURE TIME OPTIMIZATION OF A SOLID-STATE RADIATION DETECTOR IN SCINTILLATION ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY A. A. Dzyuba, V. A. Labusov, S. A. Babin	6-12
ICP-AES ANALYSIS OF HIGH-PURITY ARSENIC I.I. Evdokimov, V.G. Pimenov, D.A. Fadeeva	13-20
THICKNESS DETERMINATION OF ELECTROPLATED Ni-P, Sn-Bi AND Sn-Pb COATINGS BY ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH A DIRECT CURRENT GLOW DISCHARGE A. L. Chicherskaia, A. A. Pupyshev	21-31
SAMPLE TRANSFORMATION AT TWO-STAGE PROBE ATOMIZATION IN GRAPHITE FURNACE FOR ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY Y. A. Zakharov, D. S. Irisov, R. R. Haibullin, I. B. Chistyakov	32-39
ADDITIONAL EXCITATION OF X-RAY FLUORESCENCE OF THE ANALYTE IN THE UNSATURATED LAYER WITH SUBSTRATE V. Ya. Borkhodoev	40-44
GAS CHROMATOGRAPHIC-MASS SPECTROMETRIC ANALYSIS OF HIGH PURITY GERMANE V. A. Krylov, O. Iu. Chernova, A. Iu. Sozin, A. D. Zorin	45-51
FEATURES OF THE GAS CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF ALIPHATIC DICARBOXYLIC ACIDS Igor G. Zenkevich, Lilia N. Fakhretdinova	52-58
COMBINING QuEChERS PREPARATION AND MICELLAR ELECTROKINETIC CHROMATOGRAPHY FOR DETERMINATION OF NEONICOTINOID INSECTICIDES IN FRUITS AND VEGETABLES D. S. Bol'shakov, V. G. Amelin, T. B. Nikeshina	59-68
THE MULTIWAVE IR-SPECTROMETRY AS THE TOOL FOR TOTAL HYDROCARBON ESTIMATIONS S. V. Usova, M. A. Fedorova, S. V. Petrov, V. I. Vershinin	69-76
CATALYTIC PHOTOMETRIC DETERMINATION OF NITRATE IN NATURE WATER USING STEPWISE INJECTION ANALYSIS V. M. Zakharenko, Iu. S. Khudiakov, A. V. Mozzhukhin, A. L. Moskvin	77-84
VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF THIOL-DISULFIDE COEFFICIENT USING ELECTROCATALYTIC RESPONSE OF COBALT HEXACHLORPLATINATE MODIFIED ELECTRODE L. G. Shaidarova, A. V. Gedmina, E. R. Zhaldak, I. A. Chelnokova, H. C. Budnikov	85-93

ИНФОРМАЦИЯ

PAVLINSKII HELII VENIAMINOVICH Anatolii G. Revenko	94-95
VIII ALL-RUSSIAN CONFERENCE ON X-RAY ANALYSIS Anatolii G. Revenko	96-97

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}

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

²ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, д. 1

³Новосибирский 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}

¹Institute of Automation and Electrometry, pr. Akademika Koptiuga, 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

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

³Novosibirsk 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 спектроскопии (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 быстрой доступностью 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] $\tau = 100$ мс, а в [7] – на два порядка меньше. В [1] при $\tau = 4$ мс минимальный размер частиц золота и серебра, который удалось зарегистрировать 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