

УДК 543.423

АНАЛИЗАТОРЫ МАЭС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ С ВРЕМЕНЕМ ЭКСПОЗИЦИИ 1 мс¹

© Д. О. Селюнин^{2,3}, В. А. Лабусов^{2,3}, В. Г. Гаранин³,
О. А. Неклюдов³, С. А. Бабин^{2,3}

Статья поступила 18 октября 2010 г.

Разработан многоканальный анализатор атомно-эмиссионных спектров МАЭС с многокристальной сборкой из четырех линеек фотодиодов для спектрографа СТЭ-1, обеспечивающий регистрацию последовательности из нескольких тысяч спектров с временем экспозиции 1 – 4 мс в процессе возбуждения пробы. Созданный анализатор применяется для регистрации спектров природных порошковых проб с использованием электродуговой установки просыпки-вдувания «Поток». Приведены фотографии разряда с треками частиц, спектральная линия золота 267,594 нм во время «вспышки», а также зависимость ее интенсивности от времени. Показано, что, несмотря на отсутствие линии золота в среднearифметическом спектре, полученном по всем спектрам последовательности, во время вспышек ее интенсивность превышает случайный шум более чем на порядок, что дает возможность снизить пределы обнаружения золота. Для регистрации спектров мелких частиц золота рекомендуется использовать времена экспозиции не более 3 мс.

Ключевые слова: спектроскопия с временным разрешением; атомно-эмиссионный спектральный анализ; сцинтилляция; многоэлементные твердотельные детекторы; порошковые пробы.

При классическом атомно-эмиссионном спектральном анализе (АЭСА) получаем информацию о том, какие элементы и в какой концентрации содержатся в пробе исходя из интегральных интенсивностей спектральных линий, полученных в течение всего времени возбуждения пробы [1, 2]. В ряде случаев, например при поиске месторождений полезных ископаемых и технологических испытаниях руд, необходимо также знать распределение элемента в пробе, а также форму нахождения элемента — в самородном состоянии или в молекулярном соединении он находится. Эту информацию можно получить при анализе временной развертки интенсивностей спектральных линий определяемых элементов в атомно-эмиссионном спектре,

возбуждаемом при подаче мелкодисперсной пробы в плазму дуги, например методом просыпки-вдувания. Изменение во времени интенсивностей аналитических линий несет информацию об элементном и фазовом составе пробы. Так, сцинтилляции («вспышки») свидетельствуют о поступлении частиц, содержащих определяемый элемент. По частоте появления вспышек можно судить о количестве частиц, содержащих аналит; амплитуда и длительность вспышки характеризуют размеры частички. Корреляция по времени интенсивностей аналитических линий различных элементов свидетельствует об их совместном нахождении в частицах, что позволяет приблизиться к определению элементного состава каждой частицы.

Способ регистрации атомно-эмиссионных спектров от отдельных частичек пробы, так называемый сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ, подробно изучался в 60-х годах прошлого века [1 – 5]. В работах [2, 3] аналитическим сигналом служило количество вспышек спектральных линий благо-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке проекта по программе Президиума РАН № 2010-8 и гранта РФФИ 08-05-05023_б.

² Институт автоматизации и электротехники СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

³ ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: labusov@vmk.ru

родных металлов, регистрируемых с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). По амплитуде и продолжительности вспышки разделялись на несколько групп, каждой из которых приписывался диаметр сферической частицы, состоящей из определяемого элемента. Способ не получил достаточного распространения в аналитической практике из-за отсутствия серийных приборов.

Развитие систем регистрации спектров на основе многоэлементных твердотельных детекторов излучения и прогресс в компьютерной технике позволяют получать последовательности атомно-эмиссионных спектров во времени и путем их обработки улучшать результаты анализа. Так, в работе [6] предложен интегрально-сцинтилляционный способ регистрации аналитических сигналов на основе сборки ПЗС для снижения пределов обнаружения элементов и определения фазового состава веществ. Автор утверждает, что длительность экспозиции должна быть больше продолжительности вспышки линии и для АЭСА рекомендуется использовать значение экспозиции, равное 100 мс. Такой вывод сделан, по-видимому, из-за высокого шума считывания применяемых линеек ПЗС, который практически не зависит от времени экспозиции при его малых значениях. Это позволяет увеличить отношение сигнал/шум путем выбора времени экспозиции равным длительности вспышки. Однако не ясно, как поступать в реальном эксперименте, когда длительность вспышек линий элементов может различаться, а также неизвестен момент начала вспышки и невозможна синхронизация ее с началом экспозиции.

Типовой анализатор МАЭС позволяет регистрировать последовательность спектров во времени в виде «кривых выгорания» со временем экспозиции 100 мс, что часто используется при АЭСА для снижения пределов обнаружения аналитов. Вариант анализатора МАЭС с минимальным временем экспозиции 5 мс был использован при разработке способа одновременного определения распределения частиц по массе в дисперсной пробе и концентрации элементов в частице пробы [7], на который получен патент [8]. Однако эксперименты показали, что даже при времени экспозиции 5 мс в ряде случаев не удается разделить вспышки всех частиц, поступивших в плазму разряда.

Цель настоящей работы — разработка анализатора МАЭС с многокристальной сборкой из четырех линеек фотодиодов для спектрографа СТЭ-1 с минимальным временем экспозиции 1 мс, а также регистрация последовательности атомно-эмиссионных спектров порошковых проб во времени созданным прибором с использованием электродуговой установки для анализа порошковых проб методом просыпывания «Поток» для оценки его аналитических возможностей.

Считывание сигнала с линеек фотодиодов в типовом анализаторе МАЭС осуществляется последо-

вательно [9]. При этом минимальное время экспозиции $T_{\min} = \tau NL$, где τ — время аналогово-цифрового преобразования выходного сигнала одного фотодиода; N — количество линеек; L — количество фотодиодов в линейке ($L = 2580$ для линеек БЛПП-369). Стандартная схема анализатора позволяет снизить это время только за счет ускорения аналогово-цифрового преобразования, реально достижимое время которого для 16-разрядного аналогово-цифрового преобразователя (АЦП) составляет 1 мкс, а минимальное время экспозиции для сборки из четырех кристаллов — около 10 мс. Таким образом, только изменение типовой схемы анализатора МАЭС позволит создать прибор, содержащий сборку из четырех линеек фотодиодов с минимальным временем экспозиции 1 мс.

Минимальное время экспозиции для сборки из одной линейки фотодиодов БЛПП-369 составляет около 3 мс. Однако эта линейка позволяет прекратить считывание сигнала с нее в любом месте. Следовательно, можно получить минимальное время экспозиции 1 мс, прочитав сигналы только первых нескольких сотен фотодиодов. Далее, перейдя от последовательного считывания к параллельному, можно создать прибор со сборкой из четырех линеек, в которой при времени экспозиции 1 мс с каждой из линеек считываются только первые несколько сотен фотодиодов.

Структурная схема нового анализатора МАЭС представлена на рис. 1. Она состоит из многокристальной сборки (МС) линеек фотодиодов и блока электронной регистрации (БЭР). Излучение, падающее на фоточувствительную область МС, преобразуется линейками фотодиодов в электрический сигнал. Выходной сигнал каждой линейки усиливается усилителем (У) и преобразуется в цифровой сигнал посредством отдельного АЦП. Контроллер МС последовательно считывает данные с каждого АЦП; формирует сигналы для формирователя уровней; считывает показания датчиков температуры линеек $T_{\text{л}}$, корпуса сборки $T_{\text{к}}$ и давления газа внутри корпуса $P_{\text{к}}$ посредством АЦП; передает данные с линеек и показания датчиков в блок электронной регистрации; обрабатывает команды блока электронной регистрации. 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 компьютера через блок связи с ПК. Он формирует команды для контроллера МС, отправляет 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 атомно-эмиссионного анализа (ПО «Атом»). Блок стабилизации температуры,

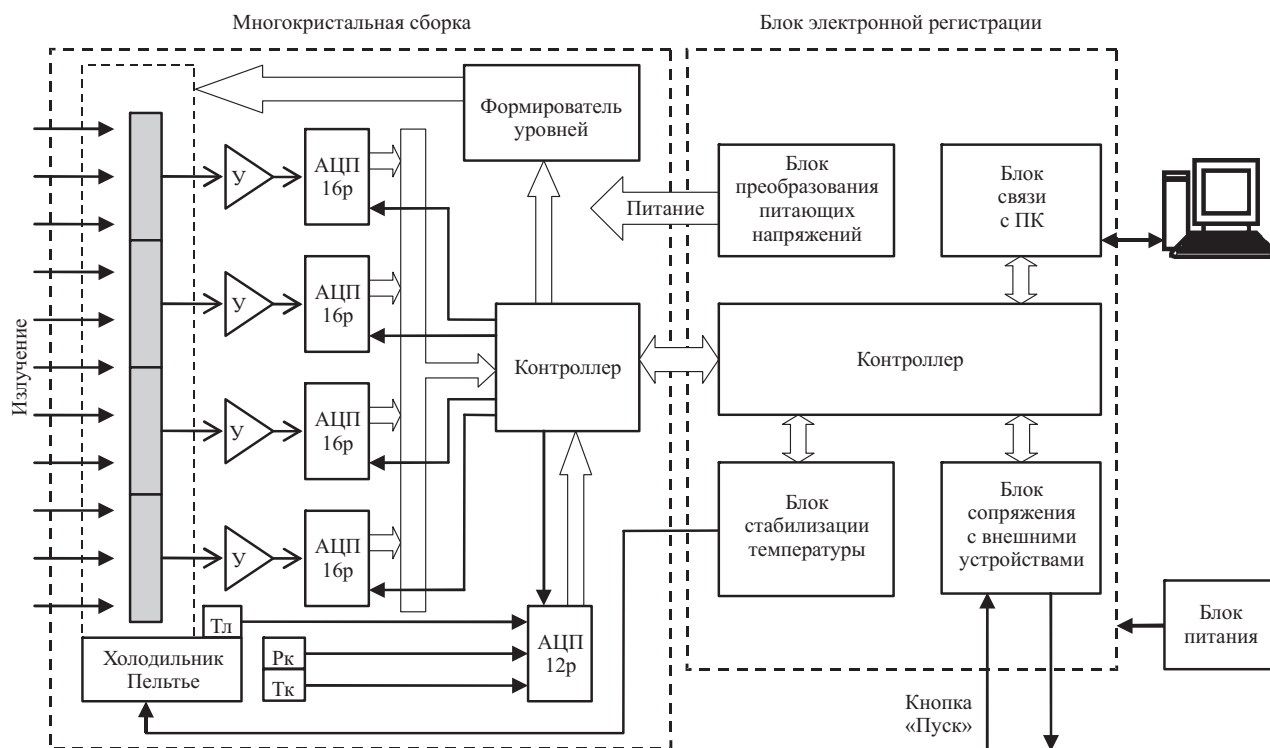


Рис. 1. Структурная схема анализатора МАЭС ($T_{\min} = 1$ мс)

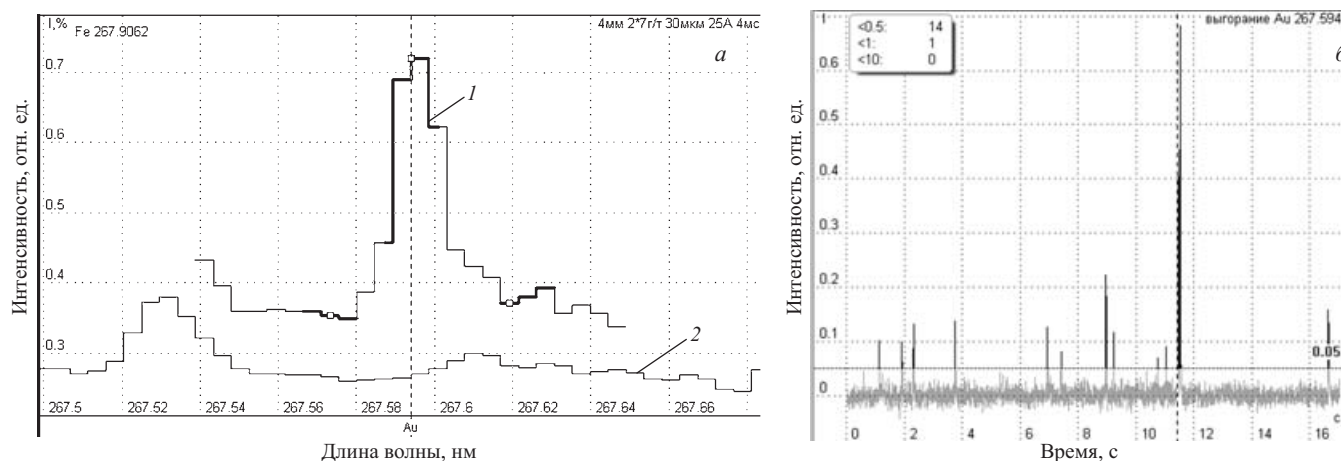


Рис. 2. Спектральная линия золота 267,595 нм: а — участок спектра с линией и разметкой точек интегрирования и фона; 1 — одна из записей спектров; 2 — среднеарифметический спектр, полученный по всем записям; б — зависимость интенсивности линии от времени. Пунктир соответствует графику 1 на рис. 2, а

получая данные о требуемой и текущей температуре линеек, регулирует ток в холодильнике Пельтье. Блок сопряжения с внешними устройствами предназначен для подключения кнопки «Пуск» и управления источником возбуждения спектра, шторкой входной щели и другими устройствами.

Необходимо отметить, что в блоке связи с ПК в данной работе использован интерфейс Fast Ethernet с протоколом семейства TCP/IP. Скорости передачи этого интерфейса (100 Мбит/с) достаточно для параллельного ввода спектральных данных с пяти линеек фотодиодов при времени аналогово-цифрового пре-

образования 1 мкс. Однако количество линеек в многокристалльных сборках типовых анализаторов МАЭС достигает 24, что может потребовать в будущем применения более скоростного интерфейса — Gigabit Ethernet, скорости которого (1000 Мбит/с) хватит для параллельного чтения данных с 50 линеек фотодиодов.

Для оценки аналитических возможностей созданный анализатор МАЭС был установлен на спектрограф СТЭ-1, оснащенный установкой для просыпки-дудования «Поток». Программное обеспечение «Атом» было специально доработано, чтобы записывать вре-

менные развертки каждой аналитической линии с требуемой для эксперимента скоростью. Регистрировались спектры нескольких природных порошковых проб с разным общим содержанием золота в наиболее простой его самородной форме. Концентрация золота в этих пробах составляла от 0,2 до 20 г/т. Условия возбуждения спектров были выбраны типовые: графитовые электроды, переменный ток 20 А, частота 100 Гц. Результатом регистрации одного спектра являлись несколько тысяч записей, отражающих поведение во времени небольшого участка спектра со спектральной

линией и близлежащим фоном (рис. 2, *а*), что позволяло корректно вычислять интенсивность линии в каждой записи спектра. После расчета получалась зависимость интенсивности этой линии от времени, отражающая поступление определяемого элемента в дуговой разряд (рис. 2, *б*). Видно, что в среднеарифметическом спектре, полученном по всем записям (см. рис. 2, *а*, график 2), линия золота не наблюдается, а в одной из записей спектра она присутствует (см. рис. 2, *а*, график 1). При этом в зависимости интенсивности линии от времени наблюдается 12 вспышек (см. рис. 2, *б*), интенсивность которых превышает заданный порог, что соответствует содержанию 12 крупинок золота в пробе. Высокое отношение сигнал/шум наблюдаемых вспышек интенсивности линии золота, которое в максимальной вспышке превышает порядок, говорит о возможности существенного снижения пределов обнаружения золота в сравнении с интегральным методом [2].

На рис. 3 представлено изображение разряда при экспозиции 1 мс, где отчетливо видны треки частиц. По фотографии можно оценить скорость, с которой частицы пролетают через дуговой разряд. Зона регистрации спектров диаметром 5 – 6 мм находится чуть ниже границы электродов. Видно, что частицы пробы полностью проходят зону регистрации за 2 – 3 мс.

На рис. 4 представлены зависимости интенсивности линий золота и серебра от времени, полученные при регистрации спектров одной пробы. По одновременности появления вспышек можно сделать вывод, что эти элементы входили в состав одной частицы пробы. Максимум интенсивности вспышек достигается за 4 – 5 мс, их послесвечение длится 10 – 20 мс, а длительность (ширина на полувысоте) составляет 10 мс по золоту и 5 мс по серебру, что заметно превышает время пребывания частицы в зоне наблюдения. Видно, что для разделения во времени двух близко расположенных вспышек время экспозиции не должно превышать 3 мс. В качестве дополнительного подтверждения на рис. 5 представлены зависимости ин-

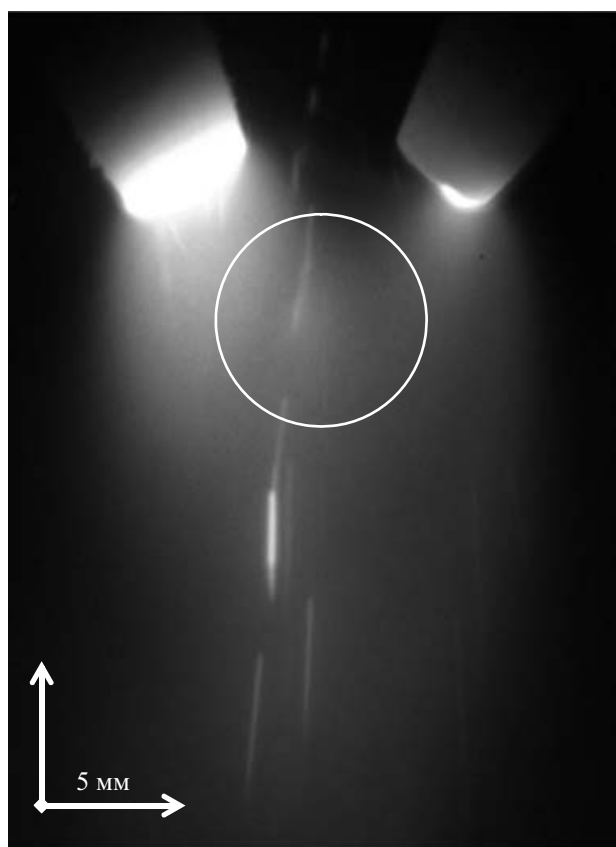


Рис. 3. Изображение разряда при времени экспозиции 1 мс. Окружностью обозначена зона регистрации

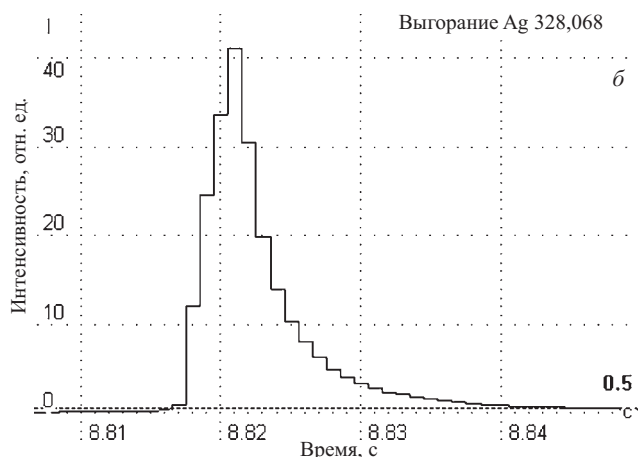
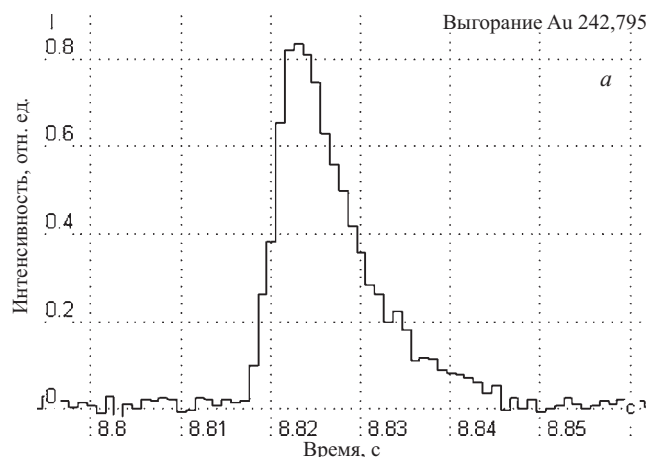


Рис. 4. Зависимости интенсивности спектральных линий золота (*а*) и серебра (*б*) от времени при экспозиции 1 мс

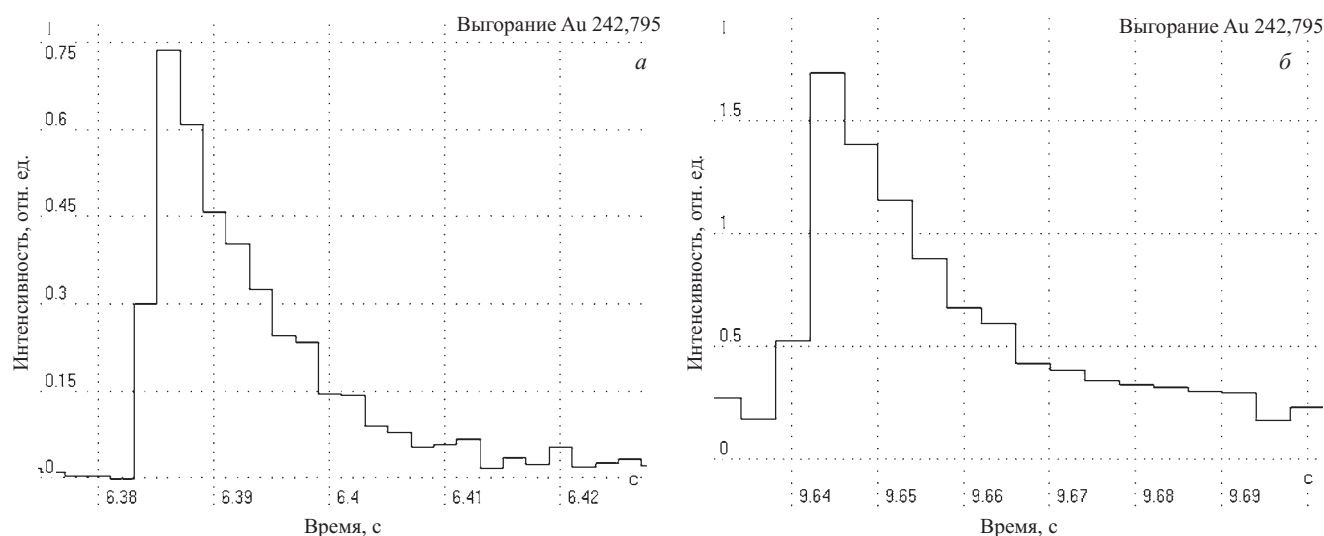


Рис. 5. Зависимость интенсивности линии золота 242,795 нм от времени при экспозиции 2 (а) и 4 (б) мс

тенсивности линии золота от времени с базовыми экспозициями 2 и 4 мс. Размеры частиц золота в исследуемых пробах варьируются в широком диапазоне, поэтому для сравнения подбирались вспышки, близкие по интегралу. Видно, что при времени экспозиции 2 мс достаточно точек для восстановления формы вспышки (см. рис. 5, а), а для 4 мс — недостаточно (см. рис. 5, б).

Таким образом, разработан анализатор МАЭС для спектрографа СТЭ-1, обеспечивающий регистрацию последовательности из нескольких тысяч спектров с временем экспозиции 1 – 4 мс. Анализатор применяется для регистрации спектров природных порошковых проб с использованием электродуговой установки просыпки-вдувания «Поток» [5, 10]. Показана возможность снижения пределов обнаружения золота и серебра и измерения количества содержащих их частиц, что расширяет аналитические возможности атомно-эмиссионного спектрального анализа порошков без изменения пробоподготовки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. — М.: Недра, 1978. — 400 с.
2. Райхбаум Я. Д. Физические основы спектрального анализа. — М.: Наука, 1980. — 160 с.
3. Прокопчук С. И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. — Иркутск: Сиб ГЕОХИ, 1993. — 69 с.
4. Прокопчук С. И. Научный семинар «Современный атомно-эмиссионный анализ и науки о Земле». Прошлое, настоящее и будущее сцинтилляционного эмиссионного спектрального анализа / Тезисы докл. — Иркутск: ИГХ СО РАН, 2009. С. 15 – 16.
5. Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Прокопчук С. И., Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Бусько А. Е., Кунаев А. Б., Борисов А. В. Съезд аналитиков России. О перспективах развития сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа / Тезисы докл. — М., 2010. С. 60.
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. Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Лабусов В. А., Верякин А. Ф. Исследование геохимических объектов на новой универсальной установке с двумя способами регистрации эмиссионного спектра: сцинтилляционным и интегральным / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 100 – 106.
8. Пат. 2357233 РФ. Способ одновременного определения распределения частиц по массе в дисперсной пробе и концентрации элементов в частице пробы / С. Б. Заякина, В. А. Лабусов, Г. Н. Аношин, А. Н. Путьмаков; ООО «ВМК-Оптоэлектроника»: № 2007124240/28; заявл. 27.06.2007. опубл. 27.05.2009. Бюл. № 15. — 14 с.
9. Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н., Бехтерев А. В., Селюнин Д. О. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 115.
10. Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Кунаев А. Б., Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Борисов А. В. XIX Международная Чернявская конференция по химии, аналитике и технологиям платиновых металлов. Новые аналитические возможности сцинтилляционного анализа с высоким временным разрешением / Тезисы докл. — Новосибирск, 2010. С. 150.