

УДК 543.423

О ПОГРЕШНОСТЯХ РЕГИСТРАЦИИ И ОБРАБОТКИ СПЕКТРОВ ЭМИССИИ МНОГОКАНАЛЬНЫМ АНАЛИЗАТОРОМ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ

© В. Г. Гаранин, И. Р. Шелпакова¹

Статья поступила 19 июня 1997 г.

Экспериментально и моделированием оценено значение относительного стандартного отклонения (s_r), характеризующего случайную погрешность измерения интенсивности спектральной линии многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС). Показано, что величина s_r , определяемая шумами МАЭС и температурным дрейфом линии относительно фотодиодов, зависит от режима работы МАЭС, возрастает с падением интенсивности линии и в пределах более двух порядков величины измеряемой интенсивности не превышает 0,01.

Система МАЭС* успешно используется авторами на спектрографе PGS-2 для регистрации и обработки спектров эмиссии. В отличие от указанной работы в МАЭС применен 16-разрядный АЦП и установлены 8 фотодиодных линеек, содержащих по 2560 фотодиодов размером $12,5 \times 1000$ мкм. В такой конфигурации система позволяет регистрировать весь спектр от 200 до 400 нм с потерями на «мертвых зонах» между линейками не более 4%.

Цель настоящей работы — оценка погрешностей регистрации и обработки спектров МАЭС для сопоставления их с требованиями к анализу. Основные источники этих погрешностей:

- внутренний шум фотодиодов;
 - шум схемы усиления и преобразования сигналов фотодиодов;
 - изменение температуры термостата, приводящее к изменению темного сигнала фотодиодов;
 - дрейф спектров относительно диодов.
- Первые два источника погрешностей объединили термином «шумы МАЭС». В работе не рассматриваются ошибки, связанные с расшифровкой спектров и другими промахами.

Случайную погрешность измерения интенсивности линии, зависящую от шумов МАЭС, устанавливали с помощью относительно стабильного источника возбуждения спектров — лампы полого катода Zn. Согласно паспортным данным, нестабильность этой лампы характеризуется величиной $< 0,2\%$ в мин. Спектр излучения лампы содержит достаточное количество линий разной интенсивности, принадлежащих Zn (~10) и Cu (> 60).

В связи с тем, что ширина регистрируемой спектральной линии превышает размер одного диода, для расчета интенсивностей необходимо вовлекать в расчет несколько диодов. Для спектрографа PGS-2 при

ширине входной щели 20 мкм спектральная линия расположена на трех и более диодах в зависимости от интенсивности. Интенсивность спектральной линии вычисляли как сумму сигналов диодов, на которые она попадает. Программа автоматически выбирает заданное число диодов с максимальной интенсивностью в районе расположения линии. Величина сигнала одного диода измеряется в процентах полной шкалы АЦП (2^{16} или 65536 отсчетов).

Для учета спектрального фона и компенсации колебаний темного тока слева и справа от линии выбирали участки спектра, наиболее полно отражающие интенсивность фона под измеряемой линией, свободные от мешающих линий и дефектных диодов. Сигналы диодов, расположенных на этих участках, усредняли и полученное значение использовали в качестве значения фона под линией. На рис. 1 показан пример выбора групп диодов для вычисления интенсивности линии и фона. В общем случае интенсивность линии рассчитывается по формуле:

$$I_{л} = \sum_1^l i_{л+ф} - \frac{l}{m} \sum_1^m i_{ф}, \quad (1)$$

где l — число диодов, на которых расположена линия ($i_{л+ф}$ — сигнал одного диода); m — число диодов, по которым ведется расчет фона ($i_{ф}$ — сигнал одного



Рис. 1. Пример выбора диодов для вычисления интенсивности спектральной линии (N — номер фотодиода)

¹ Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск.

* Заксас Б. И., Корякин А. Б., Лабусов В. А. и др. / Заводская лаборатория. 1994. Т. 60. № 9. С. 20 – 22.

диода). Такая методика расчета величины I_d позволяет устранить источник погрешности, связанный с изменением темнового сигнала фотодиодов.

Вклад шумов МАЭС в общую случайную погрешность измерения интенсивности линии. При выбранных режимах работы МАЭС в условиях, предотвращающих дрейф спектра относительно фотодиодов, регистрировали спектры лампы полого катода по 20 раз и вычисляли стандартное отклонение s интенсивностей более 60 спектральных линий. Часть результатов представлена на рис. 2. В области слабых сигналов величина s практически не зависит от величины интенсивности, а в области больших интенсивностей растет с увеличением сигнала. Это хорошо согласуется со следующей зависимостью погрешности от интенсивности

$$s^2 = s_n^2 + I^2 s_{r,t}^2, \quad (2)$$

где s_n — стандартное отклонение, характеризующее постоянную для каждого режима МАЭС погрешность, не зависящую от интенсивности линии и времени эксперимента, а $s_{r,t}$ — относительное стандартное отклонение, характеризующее погрешность, связанную с нестабильностью источника излучения и зависящую от длительности эксперимента. Это дает возможность на основании экспериментальных данных методом наименьших квадратов вычислить величины s_n и $s_{r,t}$ для разных режимов работы МАЭС.

Характеристики s_n и $s_{r,t}$ случайной погрешности измерения интенсивностей линий приведены ниже:

Режим		Время		s_n	$s_{r,t}$
количество накоплений	экспозиция, мс	считывания, с	эксперимента, мин		
10	200	2	1	0,007	0,0014
100	200	20	7	0,005	0,0043
5	600	3	1	0,041	0,0006
50	600	30	10	0,022	0,0012
4	1000	4	1,5	0,044	0,0009
40	1000	40	14	0,021	0,0043
100	200	20	100	0,006	0,0086

В случае нестабильности температуры воздуха или при использовании таких источников возбуждения спектров, как дуга и плазмотрон, выделяющих большое количество тепла, обычно происходит изменение температуры деталей спектрографа. В таких случаях наблюдается температурный дрейф спектра относительно фотодиодов. Рассмотрим источники погрешностей, являющихся следствием этого дрейфа.

Вклад разброса чувствительности фотодиодов в общую случайную погрешность измерения интенсивности линии. Разброс чувствительности соседних фотодиодов можно оценить, освещая кристаллы МАЭС белым светом и сравнивая сигналы соседних фотодиодов. Установлено, что реально разница в чувствительности фотодиодов не превышает 1–2%, однако авторы рассчитали погрешность и для случаев большей

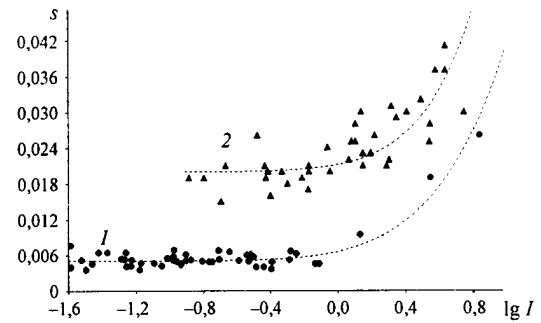


Рис. 2. Экспериментальная зависимость стандартного отклонения, характеризующего абсолютную погрешность регистрации, от интенсивности линии: 1, 2 — режим МАЭС 100×200 ; 40×1000 мс соответственно. Кривые построены с использованием формулы (2)

разницы. За время одного эксперимента (несколько десятков спектров или около 1 ч работы) одна и та же линия из-за дрейфа спектра регистрируется на диодах, расположенных рядом, но различающихся по чувствительности. Принимая суммарную интенсивность линии, регистрируемой на трех диодах, за единицу ($i_1 + i_2 + i_3 = 1$), изменяя коэффициенты чувствительности этих диодов r_1, r_2, r_3 случайным образом и вычисляя $I = i_1 r_1 + i_2 r_2 + i_3 r_3$, получаем возможность оценить вклад $s_{r,k}$, связанный с разбросом чувствительности фотодиодов, в общую случайную погреш-

Погрешность измерения интенсивностей при изменении коэффициентов чувствительности диодов

№	Диапазон изменения коэффициентов							
	0,995; 1,005		0,99; 1,01		0,98; 1,02		0,96; 1,04	
	I_{cp}	$s_{r,k}$	I_{cp}	$s_{r,k}$	I_{cp}	$s_{r,k}$	I_{cp}	$s_{r,k}$
1	1,000	0,0022	0,999	0,0049	1,002	0,0060	0,997	0,014
2	1,001	0,0025	1,001	0,0040	0,999	0,0074	1,003	0,017
3	1,001	0,0025	0,998	0,0040	1,000	0,0073	1,000	0,015
4	1,000	0,0019	1,000	0,0040	1,000	0,0069	0,994	0,019
5	1,000	0,0020	1,000	0,0032	0,999	0,0090	0,997	0,014
6	1,000	0,0020	1,000	0,0035	0,999	0,0091	1,006	0,012
7	1,000	0,0021	1,000	0,0032	0,999	0,0077	0,994	0,013
8	1,000	0,0021	0,999	0,0042	1,000	0,0073	0,998	0,019
9	1,000	0,0019	1,001	0,0050	1,000	0,0088	0,992	0,016
10	1,000	0,0013	1,000	0,0041	0,998	0,0073	1,001	0,014
11	1,000	0,0021	0,999	0,0033	1,000	0,0081	1,001	0,016
12	1,000	0,0020	1,000	0,0037	0,997	0,0095	1,003	0,018
13	1,000	0,0020	0,999	0,0057	1,003	0,0058	0,994	0,017
14	1,000	0,0016	1,000	0,0036	1,003	0,0079	0,996	0,013
15	1,000	0,0019	1,000	0,0038	0,999	0,0087	0,993	0,017
16	1,000	0,0023	1,002	0,0036	1,004	0,0086	0,993	0,015
17	1,001	0,0022	1,001	0,0034	1,001	0,0090	0,995	0,016
18	1,000	0,0020	1,000	0,0034	1,003	0,0089	0,991	0,016
19	1,000	0,0023	1,001	0,0037	0,997	0,0078	1,003	0,013
20	1,000	0,0021	0,999	0,0035	1,000	0,0079	0,997	0,016
Среднее	1,000	0,002	1,000	0,004	1,000	0,008	1,000	0,016

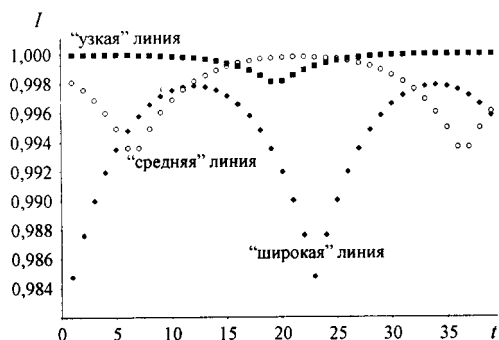


Рис. 3. Зависимость суммы сигналов диодов от расположения линии относительно фотодиодов

ность измерения интенсивности. Очевидно, что $s_{r,к}$ зависит от реального расположения линии относительно диодов (симметричное или асимметричное), поэтому для оценки этой величины были взяты 20 экспериментальных значений i_1, i_2 и i_3 из спектров дуги постоянного тока, полученных на спектрографе PGS-2, а величины r_1, r_2, r_3 изменяли в интервалах от 0,995; 1,005 до 0,96; 1,04). Результаты этого моделирования приведены в таблице, где каждое значение получено по 20 параллельным вычислениям. Среднее — результат обработки 400 данных.

Вклад изменения расположения линии относительно диодов в общую случайную погрешность измерения интенсивности линии. Для оценки погрешности, связанной с изменением расположения линий относительно диодов, предложена следующая модель. Линия разбивается на 100 равных частей, сумма которых равна единице, причем на 1 диод попадает $p = 20, 30$ или 35 таких частей. Иначе говоря, p — параметр, определяющий ширину линии относительно фотодиодов, причем чем меньше значение p , тем шире оказывается линия относительно диодов. Затем вычисляется интенсивность линии

$$I_l = \sum_{l=1}^3 \sum_a^b i_n, \quad (3)$$

где $a = t + (l - 1)p$; $b = t + lp - 1$; t — параметр, характеризующий дрейф линии по диодам и принимающий значения натурального ряда чисел. Достаточно плавный переход «линии» с диода на диод достигается за счет высокой степени разбиения в нашей модели.

На рис. 3 представлена зависимость суммы сигналов трех диодов, на которые попадает линия, от расположения линии относительно этих диодов для линий разной «ширины» при «наблюдении» движения спектра относительно диодов. Считая расположение аналитических линий относительно фотодиодов в реальном спектре случайным (что легко реализуется при рандомизации), авторы посчитали соответствующую величину относительного стандартного отклонения $s_{r,д}$, которая для «узкой», «средней» и «широкой» линий оказалась равной соответственно 0,00054; 0,0019 и 0,0039.

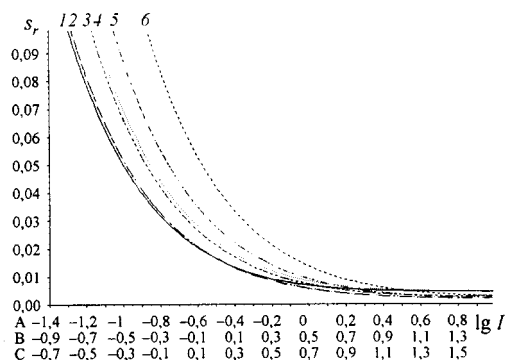


Рис. 4. Зависимость относительного стандартного отклонения s_r , характеризующего относительную случайную погрешность измерения интенсивности линии, от интенсивности линии для разных режимов работы МАЭС: 1 — 6 — 100×200 ; 40×1000 ; 50×600 ; 10×200 ; 4×1000 ; 5×600 мс соответственно (A — 200 мс; B — 600 мс; C — 1000 мс)

Следует отметить, что температурный дрейф спектра может привести к систематическим погрешностям анализа, в том числе и из-за смещения или поворота градуировочного графика, если при регистрации спектров проб и образцов сравнения не применять рандомизацию.

Общая случайная погрешность измерения интенсивности линии характеризуется значением s_r , которое вычисляется по формуле

$$s_r = \sqrt{\frac{s_n^2}{I^2} + s_{r,к}^2 + s_{r,д}^2}. \quad (4)$$

Результаты представлены на рис. 4. При слабых интенсивностях величина относительной случайной погрешности регистрации и обработки спектральных линий МАЭС определяется шумами системы s_n , при увеличении интенсивностей и возникновении дрейфа спектра относительно диодов начинают проявляться вклады, связанные с разной чувствительностью диодов $s_{r,к}$ и изменением расположения линии относительно диодов $s_{r,д}$. При дальнейшем росте интенсивности относительная случайная погрешность регистрации и обработки спектральных линий определяется величиной $s_r = \sqrt{s_{r,к}^2 + s_{r,д}^2}$ и в самом неблагоприятном случае ($s_{r,к} = 0,008$, $s_{r,д} = 0,004$) в пределах по крайней мере двух порядков величины (максимальное значение интенсивности линии, измеряемой на 3 диодах, может достигать 200) не превышает 0,01. На рис. 4 показаны зависимости погрешности от интенсивности для разных режимов, рассчитанные по формуле (3). Шкалы оси $\lg I$ позволяют для одной и той же спектральной линии, зарегистрированной при всех рассмотренных режимах работы МАЭС, легко сравнивать погрешности измерения интенсивности.

Таким образом, экспериментально и моделированием оценено значение относительного стандартного отклонения, характеризующего случайную погрешность измерения интенсивности спектральной линии многоканальным анализатором эмиссионных спектров.