

ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ И РАЗРАБОТКА ОПТИЧЕСКОГО ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ "CIROS", ИСПОЛЬЗУЮЩЕГО УНИКАЛЬНУЮ КРУГОВУЮ ОПТИЧЕСКУЮ СИСТЕМУ (CIRCULAR OPTICAL SYSTEM), ПЕРЕКРЫВАЮЩУЮ ВСЕ ДИАПАЗОН СПЕКТРА ОТ 120 ДО 800 НМ

Джон Картер

SPECTRO Analytical Instruments GmbH (Германия)

В статье описываются принципы разработки оптических атомно-эмиссионных спектрометров с индуктивно-связанной плазмой (ИСП). Уникальные технические разработки обеспечивают работу спектрометров в оптическом диапазоне длин волн 120 - 800 нм. Дана сравнительная характеристика различных систем детектирования оптического сигнала. Изложены основные технические характеристики и особенности новейшего спектрометра с ИСП "CIROS"

Когда разрабатываются аналитические приборы/системы, удовлетворяющие специфическим требованиям поставленной задачи, должны быть учтены некоторые факторы:

1. Теоретические возможности рассматриваемого метода.
2. Практическая конструкционная реализация системы для обеспечения п. 1.
3. Стабильность/чувствительность системы для получения точных аналитических результатов.
4. Простота управления системой, позволяющая при этом получать достоверные результаты.
5. Метод пробоотбора/пробоподготовки, сохраняющий представительность анализа с желательными аналитическими характеристиками.
6. Сочетание экономных затрат на изготовление системы и на выполнение анализов с высокими аналитическими показателями.
7. Соответствие требованиям различных международных государственных органов типа ГОССТАНДАРТ, EPA, DIN, ISO и т.д.

Компания SPECTRO Analytical Instruments достигла лидирующего положения на мировом

Джон Картер - директор по международной торговле компании Spectro Analytical Instruments

рынке аналитических приборов путем тщательного учета и воплощения требований этих факторов во всех моделях производимых приборов.

Это касается и всех моделей оптических эмиссионных спектрометров с индуктивно-связанной плазмой типа 'SPECTROFLAME', производимых с 1984 года и имеющих ряд уникальных особенностей, которые обеспечивают несравнимые аналитические характеристики и надежность при анализе реальных образцов, как технологических процессов, так и из области охраны окружающей среды. Характерной особенностью этих приборов является возможность анализировать образцы с высокой матричной концентрацией с такими же аналитическими характеристиками, как и в случае с "чистыми" водными образцами.

Конструкция ИСП-спектрометра включает отбор и комбинацию(интеграцию) нескольких узлов(компонентов), что позволяет получить единую аналитическую систему.

Высокочастотный генератор

Выбор общедоступных генераторов ограничивается частотами 27, 12, 40 или 60 МГц.

Компания SPECTRO выбрала генератор 27,12 МГц, который позволяет получить значи-

тельно превосходящие аналитические характеристики для всех элементов в образцах с матрицей, а также в органических образцах (масла и нефтепродукты) и в водных растворах.

(Теоретически выбор генератора с 40 или 60 МГц, должен обеспечить лучшие аналитические характеристики, но практически это справедливо только для "чистых" образцов и/или для определенных элементов.)

Конфигурация горелки / плазмы.

Во всех ICP-спектрометрах используется аргон. Расход аргона ~ 15 л/мин в течение анализа, но, кроме того, SPECTRO ICP-спектрометры имеют возможность использования кислорода в качестве поддерживающего газа для улучшения условий анализа определенных типов образцов.

Несколько попыток были сделаны в направлении уменьшения потока аргона с целью его экономии, но это привело к ухудшению аналитических характеристик.

Существенное усовершенствование аналитических характеристик (улучшение чувствительности в 40 раз) для относительно "чистых" образцов было реализовано благодаря аксиальному измерению интенсивности излучения плазмы. SPECTRO разработала и запатентовала "Оптический Плазменный Интерфейс" (рис. 1), который позволяет использовать все преимущества наблюдения характеристической эмиссионной энергии от атомов образца напрямую из известной "Зоны Эмиссии" плазмы.

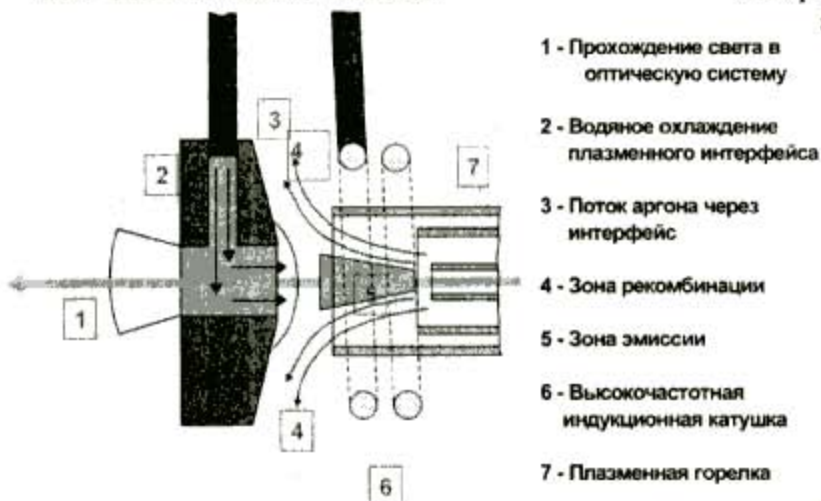


Рис. 1. Оптический плазменный интерфейс SPECTRO (ОПИ)

Измерение интенсивности излучения плазмы, как "по оси", так и "сбоку", доступно для всей серии ICP-спектрометров SPECTRO, и тип прибора выбирается в соответствии с областью применения.

Система ввода образца

Возможно использование различных известных систем. Они легко могут быть установлены и состыкованы с плазменной горелкой. Для эффективного введения различных типов образцов в плазму используются различные конструкции распылителей и распылительных камер. Практика показывает, что каждый ICP-специалист отдает предпочтение тому или иному типу распылителя, исходя из собственного опыта. SPECTRO предлагает комплектную, собранную в одном блоке систему ввода образца, которая может быть заменена в течение ~ 60 секунд. Это экономит время при переходе от одного типа образцов к другому, например от водных образцов к образцам на органической основе и наоборот.

Системы получения спектра и регистрации

Во всех типах оптических эмиссионных спектрометров, работающих в диапазоне 120–800 нм, основными целями являются:

- получение максимально высокой интенсивности характеристической энергии от каждого элемента;
- разделение по отдельным индивидуальным длинам волн с использованием дисперсионных компонентов (обычно дифракционных решеток) с соответствующим разрешением во избежание различных влияний;
- эффективное преобразование в измеряемое соотношение напряжение / импульсы, величины которых пропорциональны содержанию этого элемента в первоначальном образце.

Это та область в технологии производства современных ICP-спектрометров, где и наблюдаются существенные различия между приборами разных производителей. Обычно используются следующие традиционные конфигурации:

а) полихроматоры Paschen-Runge с фотоумножителями;

б) монохроматор Paschen-Runge с фотоумножителями (только SPECTRO-FLAME);

в) монохроматоры Czerny Turner с фотоумножителями;

г) полихроматоры Echelle с твердотельными детекторами.

Каждая конфигурация имеет свои специфические преимущества и недостатки.

SPECTRO, в продолжение политики создания приборов с уникальными особенностями для

обеспечения наилучших аналитических характеристик по всем элементам и для всех типов образцов, дополнила серию хорошо зарекомендовавших себя спектрометров типа SPECTROFLAME новым ICP-спектрометром "CIROS" с революционным дизайном. CIROS комбинирует преимущества конфигурации оптики Paschen-Runge с возможностями современных быстрых CCD-детекторов.

Позвольте далее сконцентрировать внимание на уникальных особенностях и всесторонних возможностях приборов типа 'SPECTROFLAME' и новейшего ICP-CCD спектрометра "CIROS".

Как было отмечено ранее, идеальным спектрометром может считаться прибор, который обеспечивает необходимую эмиссию излучения в оптическом диапазоне, передачу сигнала используемых длин волн, соответствующую дисперсию и регистрацию характеристических энергий элементов без существенных потерь интенсивности.

Конфигурация спектрометра, самая близкая к "совершенной", - это простая конструкция Paschen-Runge, которая обеспечивает дисперсию и передачу сигнала без каких-либо существенных потерь интенсивности (рис. 2).



Рис.2. „Совершенный” спектрометр

Несколько десятилетий назад в спектрографах была осуществлена идея размещения фотографической пленки вокруг круга Роуанда, что позволяло провести регистрацию полного спектра в пределах диапазона конфигурации оптики.

Интерпретация фотографического спектра на пленке выполнялась вручную опытными аналитиками. Это был очень длительный анализ и с высоким риском ошибок. Кроме того, диапазон длин волн был ограничен ~ 200 - 800 нм, исключая возможность определения элементов, имеющих чувствительные линии на длинах волн < 200 нм, например: С, S, Р, О, N, H и т.д.

Развитие техники фотоумножителей, компьютеров и вакуумных оптик способствовало созданию автоматических систем считывания и преобразования результата, что позволило расширить диапазон длин волн до 170 нм и обеспечило возможность анализа С, S, и Р.

Понимание истории развития оптической эмиссионной техники и использование опыта, полученного при изготовлении тысяч дуговых и искровых спектрометров, позволило SPECTRO, используя преимущества волоконной оптики, объединить возможности 'мультиоптических' систем полихроматоров Paschen-Runge и монохроматоров в пределах одного прибора (рис.3).



Рис.3. Оптическая схема SPECTROFLAME Modula с аксиальным просмотром плазмы

Дополнительное усовершенствование запатентованной оптики для ультрафиолетового диапазона спектра обеспечило расширение диапазона длин волн до 120 нм, что позволило ICP-спектрометру с модульной конфигурацией для мультиэлементного анализа (до 128 аналитических каналов) проводить определение дополнительных элементов, которые ранее были недоступны для анализа (Cl, Br, I). Также можно использовать в диапазоне 120 - 170 нм более чувствительные спектральные линии для других элементов и свободные от влияния мешающих линий (табл. 1).

Серия SPECTROFLAME ICP-спектрометров включает модели с самыми высокими аналитическими характеристиками для ICP-спектрометров, которые представлены в настоящее время на рынке оборудования для спектрального анализа.

Развитие полупроводниковых детекторов, таких как "CCD" и "CID", в 1990-х годах дало возможность их применения в оптических эмисси-

онных спектрометрах для замены дорогих фотоумножителей и обеспечило некоторые теоретические преимущества. Ранние полупроводниковые детекторы, представляющие собой двухкоор-

динатную конструкцию "плоского поля" (flat-field), ограничивали возможности оптической конфигурации, в которой они использовались.

Таблица 1

Эмиссионные линии "свободные от влияния"

| Элемент | Длина волны, нм | Нижний предел обнаружения (3 σ) мкг/л | Элемент | Длина волны, нм | Нижний предел обнаружения (3 σ) мкг/л |
|---------|-----------------|---|---------|-----------------|---|
| As | 159,36 | 42 | S | 142,503 | 47 |
| B | 136,246 | 6,9 | S | 166,668 | 18 |
| Bi | 143,683 | 30 | Si | 152,672 | 7,4 |
| Bi | 153,317 | 37 | Sn | 147,516 | 3,7 |
| Br | 154,065 | 25 | Sn | 140,045 | 5,6 |
| Cl | 134,726 | 102 | Te | 170,001 | 11 |
| I | 142,549 | 48 | Tl | 132,171 | 39 |
| Ni | 174,155 | 5,6 | | | |
| P | 138,147 | 69 | | | |

Единственной конфигурацией, дающей "плоско-полевой" спектр, соответствующий "плоско-полевому" детектору, была конструкция "Echelle", которая, в свою очередь, серьезно ограничивает возможности в различных диапазонах длин волн. Длины волн в УФ-области ниже 170 нм не передаются через такую систему вообще, а диапазон 170-210 нм имеет низкую эффективность передачи излучения, что объясняет худшие аналитические характеристики для элементов в этом диапазоне. Эти недостатки, а также ухудшение других характеристик по сравнению с хорошо зарекомендовавшими себя фотоумножителями, перевешивали реальные преимущества полупроводниковых детекторов.

SPECTRO, тщательно исследуя ограниченные возможности этих доступных детекторов, отказывалось применять их в ICP-спектрометрах до тех пор, пока аналитические характеристики, уже полученные на "SPECTROFLAME" с фотоумножителями, не были воспроизведены с помощью полупроводниковых детекторов, что могло обеспечить существенное преимущество для системы, использующей такие компоненты.

Недавний прогресс в конструкции и технических характеристиках "CCD"-технологии дали SPECTRO возможность использовать достоинства уникальной разработки и конструкции системы регистрации, основанной на "CCD-детекторах" в оптической конфигурации, которая перекрывает весь диапазон длин волн от 120 до 800 нм.

При этом сохраняются аналитические возможности, характерные для приборов серии "SPECTROFLAME", а также появляются уникальные возможности, не сравнимые со всеми другими полупроводниковыми ICP-системами.

Ориентируясь на "совершенный спектрометр" (рис. 2), SPECTRO воспроизвело полную способность регистрации фотографической пластины благодаря непрерывному охвату круга Роу-ланда набором из 22 "CCD"-линеек. Ширина каждого индивидуального CCD пикселя (ячейки) 9 мкм. Высота пикселя позволяет провести регистрацию каждой атомной линии спектра. Каждый пиксель имеет собственный канал обработки, соответственно обеспечивающий разрешение 9 мкм. Эта конфигурация позволяет получить простой и чистый спектр первого порядка и обеспечивает несравненно более высокие аналитические характеристики и возможности по отношению к любым другим полупроводниковым детекторам. Благодаря использованию двух голографических решеток (также изготовленных на SPECTRO) в одной и той же круговой оптической системе, возможна регистрация полного спектра (рис. 5).

Эти новейшие "CCD"-детекторы имеют значительные усовершенствования по сравнению с ранее доступной "старой" конструкцией. Существенным является возросшая емкость и скорость преобразования энергии фотонов в электрический сигнал для дальнейшей обработки данных. Эта способность обеспечивает большой динами-

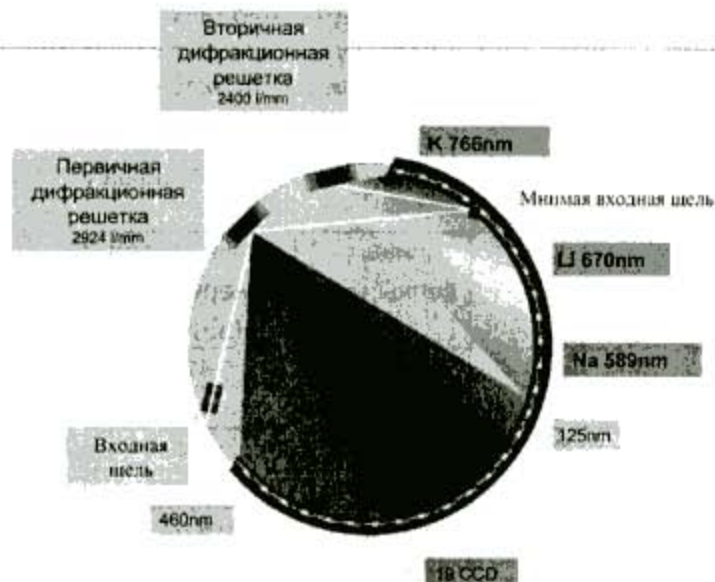


Рис.5. SPECTRO CIROS^{COO}.
Круговая оптическая система

ческий диапазон для калибровки прибора по всем элементам, а также значительно сокращает "эффект ослепления" (blooming-effect), исходящий от других датчиков. На рис. 6 показан участок спектра в диапазоне длин волн от 120 до 160 нм. "Эффект ослепления" в прежних CCD-детекторах обычно происходит из-за перехода электронов от одной ячейки на соседние ячейки, за счет ее переполнения, что в свою очередь создает серьез-

ное межэлементное влияние. Особенно это характерно для оптики "Echelle" вследствие самой природы произведенного спектра.

Для обеспечения стабильности и высоких аналитических характеристик в оптической системе "CIROS" поддерживается температура $+17 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Для альтернативных полупроводниковых детекторов в других спектрометрах требуется охлаждение с помощью эффекта Пельтье (Peltier-effect) до -40°C .

Существенно более высокая скорость считывания позволяет измерить и обработать полный спектр от 120 до 800 нм в течение 3 секунд, а для получения наилучшего аналитического результата по всем интересующим элементам – в течение 10 секунд. (Сравните: ~ 120 секунд для других доступных спектрометров с полупроводниковыми детекторами)

Выбор любой длины волны для анализа, сравнительная или одновременная коррекция фона возможны во время анализа и/или в любое более позднее время из сохраненных данных спектра. Полный спектр может быть сохранен и требует

48

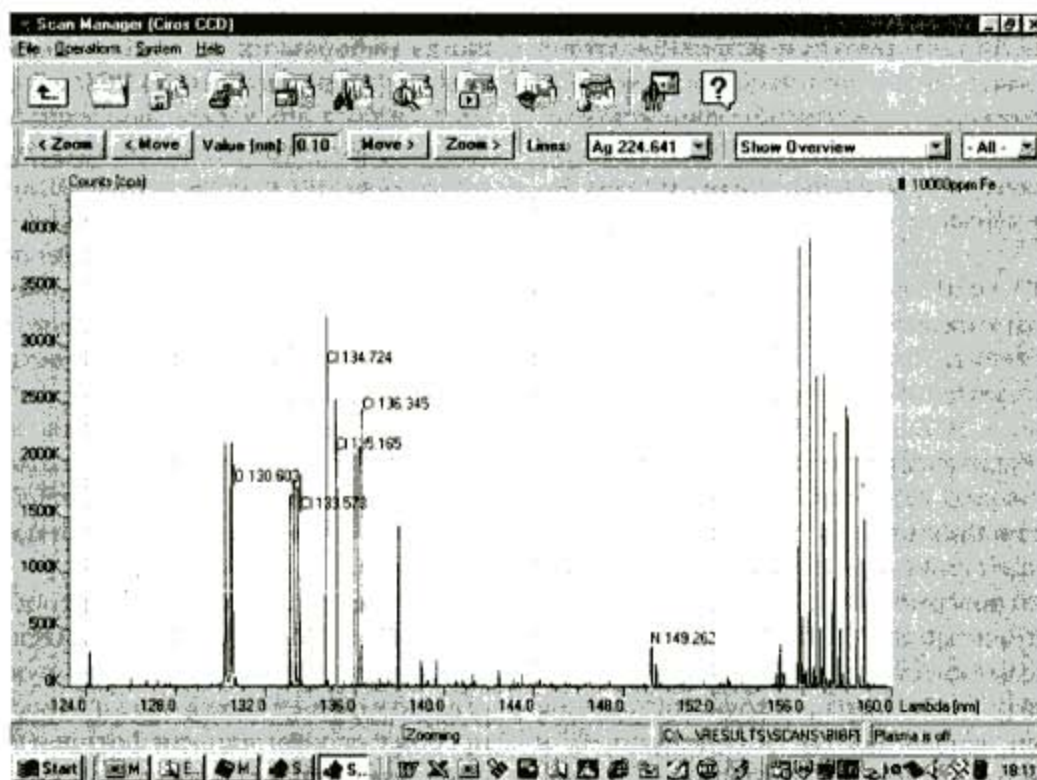


Рис.6. Спектральный диапазон 120-160 nm 10000ppm Fe

только ~ 200 Кбайт памяти. (Сравните с ~50 Мбайт для спектров "Echelle" системы).

Стандартный прибор "CIROS" включает осевой (аксиальный) способ измерения интенсивности плазмы (горизонтальное расположение горелки) для обеспечения максимально возможной чувствительности при анализе 'чистых' образцов, например для экологических целей. Положение

горелки (зоны эмиссии) может автоматически регулироваться с помощью компьютера в 2 измерениях, к центру и от центра острия плазмы. Эта возможность позволяет улучшить аналитические характеристики для конкретных образцов и некоторых элементов в определенных растворах.

Типичные пределы обнаружения для "CIROS" показаны в табл.2,3.

Таблица 2

Типичные пределы обнаружения (3σ)

| Элемент | Длина волны, нм | Нижний предел обнаружения (3σ), мкг/л | Элемент | Длина волны, нм | Нижний предел обнаружения (3σ), мкг/л |
|---------|-----------------|---------------------------------------|---------|-----------------|---------------------------------------|
| Ag | 328,068 | 1,1 | Co | 228,616 | 0,7 |
| Al | 167,078 | 0,07 | Cr | 267,716 | 0,8 |
| As | 189,042 | 7,4 | Cu | 324,754 | 1,5 |
| B | 249,678 | 1,6 | Fe | 259,94 | 3,7 |
| Bi | 223,061 | 6,4 | Ga | 141,444 | 2,8 |
| Br | 154,065 | 25 | Ge | 164,917 | 3,2 |
| Ca | 396,847 | 0,04 | Hg | 184,95 | 2,1 |
| Cd | 226,502 | 0,3 | I | 142,549 | 48 |
| Cl | 134,726 | 102 | In | 158,583 | 0,5 |

Таблица 3

Типичные пределы обнаружения (3σ)

| Элемент | Длина волны, нм | Нижний предел обнаружения (3σ), мкг/л | Элемент | Длина волны, нм | Нижний предел обнаружения (3σ), мкг/л |
|---------|-----------------|---------------------------------------|---------|-----------------|---------------------------------------|
| K | 766,491 | 2,3 | S | 180,731 | 7,3 |
| Li | 670,784 | 0,03 | Sb | 231,147 | 0,9 |
| Mg | 279,553 | 0,02 | Se | 196,069 | 8,9 |
| Mo | 202,030 | 1,1 | Si | 251,611 | 3 |
| Na | 589,592 | 0,4 | Sn | 189,991 | 1,4 |
| Ni | 321,604 | 0,7 | Sr | 407,771 | 0,03 |
| P | 177,495 | 3,6 | Tl | 190,864 | 3,6 |
| Pb | 220,353 | 3,1 | V | 311,071 | 1,1 |
| Pt | 177,708 | 4,6 | Zn | 213,856 | 0,2 |

Материалы, представленные в этой статье, позволяют сделать заключение, что SPECTRO вновь использовала уникальные разработки в различных областях физики, оптики, электроники для аналитического приборостроения. Результатом этого явился прибор "CIROS", бесспорно наибо-

лее прогрессивный ICP-спектрометр, способный обеспечить супервысокие аналитические характеристики, а также решать задачи, никогда ранее не решаемые с использованием спектрометров на основе полупроводниковых детекторов.

* * * * *