

УДК 543.42

## SPECTRO CIROS<sup>CCD</sup> – НОВОЕ СЛОВО В МЕТОДЕ ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Д. Картер

SPECTRO Analytical Instruments GmbH & Co. KG  
 Boschstraße 10, D-47533, Kleve, Germany  
 info@spectro-ai.com

В статье описаны основные характеристики оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой SPECTRO CIROS<sup>CCD</sup>. Уникальные технические разработки обеспечивают возможность работы в спектральном диапазоне от 120 нм до 800 нм. Приведены примеры аналитических задач с использованием диапазона длин волн вакуумного ультрафиолета.

*Джон Картер – директор по международной торговле компании SPECTRO Analytical Instruments.*

*Область научных интересов: разработка аналитического оборудования для решения различных аналитических задач.*

*Автор более 30 публикаций.*

### Введение

Возможность многоэлементного анализа, широкий динамический линейный диапазон и высокая чувствительность оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) открывают широкие возможности для применения метода в аналитической практике.

Использование индуктивно-связанной плазмы в качестве источника излучения имеет ряд преимуществ:

- высокая температура (5 000 – 8 000 К);
- высокая плотность электронов ( $10^{15} \text{ см}^{-3}$ );
- длительность пребывания атомов в плазме в 2 раза выше, чем при использовании других источников (2-3 миллисекунды);
  - в аргоновой плазме возбуждается и ионизируется большинство элементов периодической системы;
    - устойчивость индуктивно-связанной плазмы;
    - молекулярные формы либо отсутствуют, либо представлены на низком уровне, что позволяет достигать более низких пределов обнаружения, чем в методе атомно-абсорбционной спектрометрии (AAS);
      - испарение и атомизация происходят в атмосфере, близкой к химически инертной.

Приведенные характеристики аргоновой плазмы как источника возбуждения атомов дают определенные преимущества методу ICP-OES:

- возможность многоэлементного анализа;
- возможность анализировать и металлы и неметаллы;
- низкие пределы обнаружения (в диапазоне 0,02 – 50 мкг/г);
- высокая точность (относительное стандартное отклонение, обычно находится в диапазоне 0,05 – 1 %);
- быстрота анализа и высокая производительность;
- широкий линейный диапазон (до 8,5 порядков значения концентрации для спектральной линии);
- возможность использования внутреннего стандарта, метода добавок и других приемов аналитической химии;
- отсутствие химического влияния и помех, связанных с испарением пробы, которые характерны для метода AAS;
- высокий уровень автоматизации с возможностью автоматического разбавления и подачи пробы ультразвуковым распылителем или генератором гидридов.

#### Описание оптического эмиссионного ICP спектрометра SPECTRO CIROS<sup>CCD</sup>

История создания и разработки оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой SPECTRO CIROS<sup>CCD</sup> (CIRcular Optical System) подробно описана в [1]. Внешний вид спектрометра представлен на рис. 1.

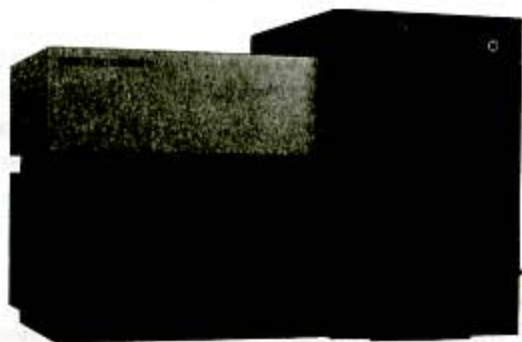


Рис. 1. Внешний вид SPECTRO CIROS<sup>CCD</sup>

#### Оптический плазменный интерфейс (ОПИ)

Использование запатентованного компанией SPECTRO оптического плазменного интерфейса (Optical Plasma Interface – ОПИ) позволяет совместить чувствительность аксиального расположения горелки и отсутствие матричных влияний.

Использование аксиального расположения

горелки позволяет достичь увеличения чувствительности вплоть до десятикратного, однако этот метод страдает от значительных матричных влияний, вызванных эффектами рекомбинации в холодных зонах плазмы. Технику аксиального расположения горелки целесообразно использовать только при эффективном удалении «хвоста» плазмы (зоны рекомбинации). Системы, использующие поток газа, срезающий хвост плазмы, только частично добиваются успеха. Известно, что при изменении матрицы (например, анализ проб окружающей среды) изменяются характеристики плазмы. Это может приводить к снижению выхода элементов или, другими словами, к ошибочным результатам.

Коническая форма ОПИ устраняет интерференцию посредством «прокола» и отклонения от входа в оптику зоны рекомбинации. Эта техника практически устраняет влияние матрицы.

Для аналитических задач, не требующих экстремальных пределов обнаружения, но требовательных к точности результатов при определении высоких концентраций элементов (например, анализ легирующих компонентов в металлах, анализ органических соединений, цемента), преимущество имеет использование радиального расположения горелки. Разработанный компанией SPECTRO интерфейс SPI (Side-on Plasma Interface – SPI), предусмотренный при использовании расположенной вертикально горелки обеспечивает необходимое увеличение диапазона линейности, при этом сохраняются преимущества работы в диапазоне длин волн вакуумного ультрафиолета. Оптимальный ламинарный поток плазмообразующего газа гарантирует минимальное влияние эффекта поглощения излучения кислородом. Это позволяет сохранить вход в оптику свободным от загрязнений и обеспечивает великолепную стабильность и чувствительность для спектральных линий в диапазоне длин волн от 125 до 180 нм. При использовании SPI не требуется водяного охлаждения прибора.

#### Круговая оптическая система

Многие годы оптические системы на основе конфигурации Paschen-Runge имели широчайшее применение благодаря их великолепным характеристикам. Отсутствие поглощающих излучение компонентов и минимальное число диспергирующих элементов позволяют получить эмиссионный спектр широчайшего диапазона при низком уровне фонового излучения, что обеспечивает возможность использования интенсивных линий первого порядка, при этом во всем

спектральном диапазоне разрешение постоянно.

С внедрением технологии CCD-детекторов в середине 1990-х гг. использование конструкции Paschen-Runge стало неприемлемо. Производимые CCD-детекторы были двумерные, и оптимальной системой при работе с такими детекторами является Echelle. Как известно, оптическая система на основе конфигурации Echelle имеет ряд недостатков – излучение с длиной волны ниже 170 нм не передается через такую систему, а излучение в диапазоне длин волн от 170 до 210 нм имеет низкую эффективность передачи.

Запатентованная компанией SPECTRO круговая оптическая система (рис.2), базирующаяся на конфигурации Paschen-Runge, позволяет избежать сложностей и ограничений, традиционных для системы Echelle. Использование одной горизонтально расположенной линейки из 22 CCD-детекторов и цилиндрических зеркал позволяет отобразить весь спектр на пиксели детекторов, расположенных на круге Роуланда. Путем объединения двух отдельных полихроматоров в один достигается возможность получения полного спектра. Использование новейших CCD-детекторов с высокой емкостью и скоростью преобразования энергии фотонов в электрический сигнал позволяет расширить динамический диапазон для калибровки по всем элементам.

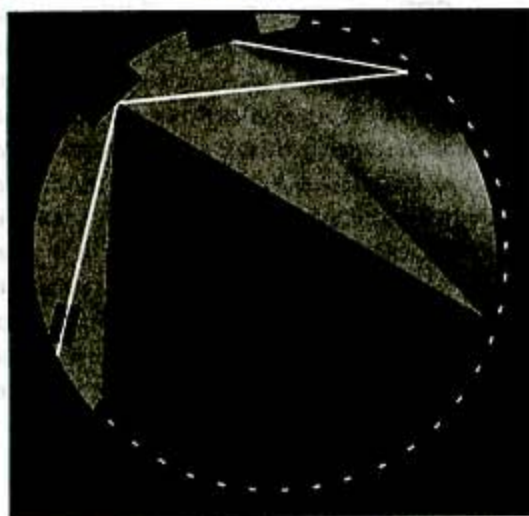


Рис.2. Круговая оптическая система SPECTRO CIROS<sup>COO</sup>

Результатом является первый спектрометр с индуктивно-связанной плазмой и CCD-детекторами, работающий в диапазоне длин волн от 125 нм до 770 нм.

Преимущества круговой оптической системы с CCD-детекторами:

- широчайший волновой диапазон позволяет использовать интенсивные линии первого порядка и выбирать спектральные линии свободные

от интерференции;

- работа в диапазоне длин волн дальнего ультрафиолета дает возможность анализировать без предварительного концентрирования следовые содержания галогенов (Cl, I, Br) в различных матрицах с более низкими пределами обнаружения, чем при использовании других технологий;

- конфигурация Paschen-Runge обеспечивает постоянное разрешение во всем волновом диапазоне;

- детекторы с высоким разрешением, используемые в SPECTRO CIROS обеспечивают широчайший динамический диапазон и высокую скорость считывания, при этом не требуется охлаждения детекторов до минусовых температур, благодаря чему устранен эффект конденсирования влаги на детекторах и не требуется длительного цикла запуска прибора;

- нивелирован «эффект засветки», за счет высокой скорости считывания сигнала и возросшей емкости детекторов не происходит переполнения ячейки и перехода электронов на соседние пиксели, что позволяет снизить межэлементное влияние;

- сканирование и обработка всего спектра происходит в течение 3 секунд;

- спектр очень простой и для сохранения требует около 200 кбайт памяти.

#### Система UV Plus™

Излучение с длиной волны ниже 190 нм может быть зарегистрировано только при отсутствии в атмосфере кислорода. Вместо вакуумирования или продувки аргоном оптической системы в SPECTRO CIROS используется заполненная аргоном оптическая камера с запатентованным блоком очистки аргона. Отсутствие необходимости продувать оптику аргоном позволяет экономить до \$ 6 000 в год. Также устраняются проблемы, связанные с загрязнением оптики продуктами диффузии вакуумного масла.

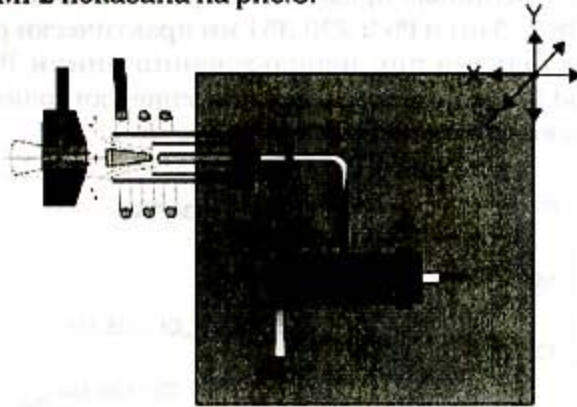
#### Генератор

Устойчивые условия возбуждения – ключевой параметр для достижения хороших аналитических характеристик. Новый твердотельный генератор SPECTRO базируется на частоте 27,12 МГц и дает преимущества широкой полосы пропускания, свойственной этой частоте. С момента введения первой порции пробы в резонансный контур генератор быстро адаптируется к изменениям, вызванным изменением матричного компонента.

### Система позиционирования плазмы MP2

Несмотря на то, что стандартные системы ввода образца имеют широкое применение и удовлетворяют требованиям большинства аналитических задач, в последнее время использование специализированных систем в значительной степени позволяет улучшить инструментальное исполнение прибора.

Система позиционирования плазмы в нескольких проекциях (Multiview-Plasma-Positioning system – MP2) позволяет легко использовать различные системы ввода. Принципиальная схема MP2 показана на рис.3.



С помощью высокоточного механизма передвижения горелки в трех координатах можно оптимизировать параметры горелки, просто используя компьютерную «мышь». Позиционирование плазмы, параметры генератора и расход газа находятся под полным компьютерным контролем, возможно запоминание параметров для решения определенной аналитической задачи, их автоматический выбор при последующих анализах подобных проб.

Механизм MP2 имеет еще то преимущество, что при желании можно с высокой точностью пере-

двигать горелку во время измерения так, чтобы достигались оптимальные условия анализа для индивидуальных элементов.

### Искровое распыление пробы (SPECTRO SASSY)

Системы ввода пробы в методе ICP-OES кроме распылительных камер включают в себя системы электротермического испарения, пневматического распыления суспензий, лазерной и искровой абляции.

Использование системы электротермического испарения пробы целесообразно при анализе небольших объемов порошкообразных проб, при этом необходимо применять химические модификаторы, что может привести к загрязнению анализируемого образца. Для получения качественных воспроизводимых результатов требуется оптимизация программы нагрева и газовых потоков. Подобные системы зачастую нестандартны, модифицированы под конкретную задачу и трудны в использовании.

Системы ввода, основанные на лазерной абляции, характеризуются хорошим пространственным разрешением, быстротой анализа и пробоподготовки, но имеют очень высокую цену.

Наиболее приемлемым вариантом для ввода в плазму труднорастворимых образцов является система, основанная на искровой абляции образца. Разработанная компанией SPECTRO приставка к ICP спектрометру SPECTRO SASSY (Spark-Ablation Sampling System), принципиальная схема приведена на рис.4, позволяет анализировать твердые токопроводящие образцы (возможен анализ частично непроводящих прессованных порошков), при этом не требуется проводить подготовку пробы фрезерованием и шлифованием.



Рис.4. Схематическое изображение системы искровой абляции пробы SPECTRO SASSY

Образец устанавливается на искровой стенд, разряд инициируется между образцом и вольфрамовым электродом и аэрозоль пробы в потоке несущего газа переносится в плазменную горелку. ICP-OES в сочетании с искровой абляцией образца – объемный метод анализа, характеризующийся хорошей воспроизводимостью и экспрессностью.

### Диапазон длин волн вакуумного ультрафиолета

Несмотря на то, что многие элементы имеют интенсивные спектральные линии в диапазоне длин волн 125 – 190 нм, диапазон длин волн вакуумного ультрафиолета был недоступен для всех производителей аналитических приборов. Основными проблемами работы в диапазоне длин волн ниже 190 нм являются поглощение электромагнитного излучения компонентами оптической системы, такими как линзы (что свойственно системам на основе конфигурации Echelle), и компонентами воздуха, такими как кислород или пары воды [2]. Для преодоления второго препятствия ICP-спектрометры вакуумируются или заполняются инертным газом (аргон, гелий или азот). Спектрометры с газопоточными системами имеют недостаток – дорогостоящее обслуживание. Проблемы, связанные с вакуумными спектрометрами, включают в себя попадание в оптику паров углеводородов из смазочного масла вакуумного насоса, что приводит к осаждению частиц на поверхности оптики внутри спектрометра. Эти недостатки нивелируются при использовании заполненной аргоном оптической камеры, включающей блок очистки UV-PLUS™. Без необходимости добавления расходуемого газа возможно использование диапазона длин волн от 125 до 770 нм.

В диапазоне длин волн от 125 до 190 нм такие элементы, как Al, Br, Cl, Ga, Ge, Hg, I, In, N, P, Pb, Pt, S, Sn, Te и Tl, имеют линии с более высоким соотношением сигнал/шум, чем обычно используемые для анализа линии в диапазоне длин волн выше 190 нм. Эти элементы могут быть объединены в две группы: первая группа включает в себя Cl и Br, которые имеют интенсивные линии только в области вакуумного ультрафиолета. Спектр хлора показан на рис.5. Пределы обнаружения для наиболее интенсивных линий составляют: 22; 9; 19; и 50 мкг/л для Br I 148,454; Br I 154,065; Cl I 134,724 и Cl I 135,166 нм соответственно. Вторая группа состоит из остальных элементов: Al, Ga, Ge, Hg, I, In, N, P, Pb, Pt, S, Sn, Te и Tl, которые имеют доступные линии и в диапазоне

длин волн свыше 190 нм, но для этих линий соотношение сигнал/шум значительно ниже, чем для линий в диапазоне ниже 190 нм. Например, рассчитанные пределы обнаружения для Al II 167,080 нм, Ga II 141,144 нм, Ge II 164,919 нм, In II 158,583 нм и P I 177,500 нм составляют 0,04; 0,8; 1,3; 0,2 и 0,9 мкг/л соответственно по сравнению с 1,1; 5,9; 4,0; 7,1 и 7 мкг/л для линий Al I 369,152 нм, Ga I 417,204 нм, Ge I 265,117 нм, In I 230,606 нм и P I 213,618 нм соответственно. При использовании линий вакуумного ультрафиолета пределы обнаружения улучшаются в 3–27 раз. Рассчитанные пределы обнаружения для Pb II 168,215 нм и Pb II 220,351 нм практически равны, однако при использовании линии Pb II 168,215 нм наблюдается улучшение соотношения сигнал/шум (на 20 %).

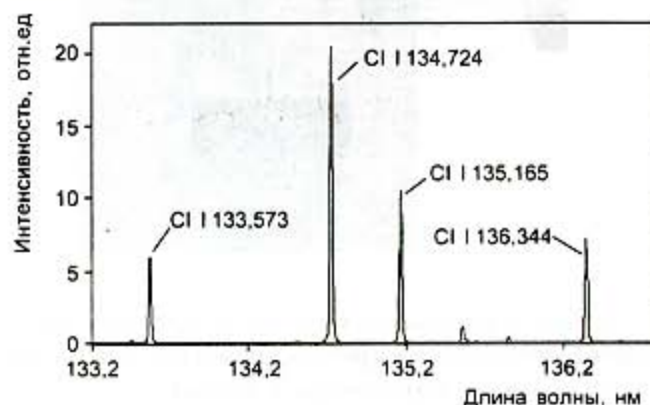


Рис.5. Наиболее интенсивные линии хлора в области ВУФ

В таблице приведены аналитические задачи использования линий в диапазоне длин волн ниже 190 нм, когда другие интенсивные линии с длинами волн более 190 нм подвержены спектральной интерференции или значительному возрастанию фонового сигнала. Возрастание интенсивности фонового сигнала наблюдается, например, когда в пробе присутствуют Al, Fe или Ca в больших концентрациях. Так, присутствие в пробе алюминия в концентрации 1 г/л приводит к возрастанию интенсивности фонового сигнала в диапазоне около 200 нм в 6 раз. Многие важные аналитические линии в диапазоне, близком к 200 нм такие как Pb II 220,353; Hg II 183,038; Sn II 189,991 и Tl 190,864 нм, подвержены влиянию возрастания фонового сигнала из-за присутствия высокого содержания алюминия. В то же время фоновый сигнал для линий вакуумного ультрафиолета Pb II 168,215; Hg II 142,549; Sn II 147,515; Sn II 140,052 и Tl 132,171 нм значительно не возрастает.

Линии вакуумного ультрафиолета часто используются в случае спектральных интерференций. Все спектральные линии, свободные от на-

ложений (см. таблицу) имеют более высокое соотношение сигнал/шум по сравнению с линиями, лежащими в области длин волн выше 190 нм. Особенно часто спектральные линии вакуумно-

го ультрафиолета используются для устранения наложений сигнала от переходных элементов в диапазоне длин волн свыше 180 нм для Au, В, Вi, Ga, Ge, In, Sn, Pb, Te и Tl. [3-7].

Таблица

Используемые спектральные линии с длинами волн меньше 180 нм, при спектральной интерференции или при возрастании фонового излучения для линий с длинами волн выше 180 нм

Линии с длиной волны выше 180 нм, подверженные наложениям, нм		Мешающий элемент *	Линии, свободные от наложений в области ВУФ (ниже 180 нм) с более высоким соотношением сигнал/шум (нм)		Аналитическое применение
1	2	3 *	4	5	6
Al	394,401 396,152	Ca	Al	167,080 172,498	Анализ сточных и минеральных вод, почв
Al	396,152	Ce, Mo	Al	167,080	Анализ редкоземельных элементов, молибденовых сплавов
Au	267,595	Cr	Au	174,047	Анализ геологических проб
Вi	190,241 222,885 306,772				Анализ редкоземельных элементов
В	208,952 208,959 249,677 249,773	Ce	Вi	153,317	
В	208,952 208,959 249,677 249,773	Co	В	136,246	Анализ кобальта и сплавов на его основе
В	182,641 208,892 249,773	Mo	В	136,246	Анализ молибдена и сплавов на его основе
В	182,590 208,892 249,677 249,773	U	В	136,246	Анализ оксида урана
Ga	287,424 294,364 403,299 417,204	Fe, U	Ga	141,444	Анализ железа и сплавов на его основе, оксида урана, почв
Ge	265,911	Cr, Pt, Zr	Ge	164,919	Анализ металлов
I	183,038	Fe, Al, Ca	I	142,549	Анализ вод и сточных вод
In	230,606	Co, Pt, Pd, Ca, Rh	In	158,583	Анализ драгоценных металлов, кобальта и сплавов на его основе
In	230,606 303,936 325,609	Fe	In	158,583	Анализ геологических проб
In	230,606 303,936 325,609 451,131	W	In	158,583	Анализ сплавов на основе вольфрама
P	213,618 253,565	Fe	P	177,495 178,287	Анализ почвы, воды, сточных вод

1	2	3	4	5	6
P	213,618 253,565	Cu	P	178,287 138,147	Анализ латуни, меди и медных сплавов
Pb	220,351	Pd, Ni, Al	Pb	168,215	Анализ драгоценных металлов, никелевых и алюминиевых сплавов, почв
Pb	220,351 261,418 405,785	Th	Pb	168,215 143,389	Анализ пробы на основе тория
Pt	265,949 212,861	Ni, Co, Ca	Pt	177,709	Анализ драгоценных металлов, никелевых и алюминиевых сплавов
Pt	214,423 212,861 265,949	Rh	Pt	177,709	Анализ сплавов на основе родия
S	182,034	Co	S	180,731 166,669	Анализ кобальта и сплавов на его основе
S	180,731 182,034	W	S	142,503 143,328	Анализ сплавов на основе вольфрама
Si	251,612 288,158	Ta, Rh	Si	152,672	Анализ тантала и сплавов на его основе, драгоценных металлов
Si	212,412 251,612 288,158	W	Si	152,672 126,473	Анализ сплавов на основе вольфрама
Sn	189,991	Pt, Zr, Pd	Sn	147,515 150,052	Анализ драгоценных металлов, сплавов на основе титана и циркония
Sn	189,991	Al	Sn	140,052	Анализ алюминия и сплавов на его основе
Sn	189,991 242,949 187,115 181,134	Rh, U	Sn	147,515 140,052	Анализ драгоценных металлов, оксида урана
Sn	189,991 242,949 187,115	Th	Sn	140,052	Анализ материалов на основе тория
Te	214,281 214,725	Cu, Zn, Al	Te	170,000	Анализ латуни, сплавов на основе цинка, сплавов на основе меди
Tl	190,864 276,787	W	Tl	132,171	Анализ сплавов на основе вольфрама
Tl	190,864	Ti, U	Tl	132,171	Анализ пигментов, почв, оксида урана

\* Элементы, являющиеся причиной спектральных наложений или возрастания фонового сигнала. Концентрация мешающих элементов в растворе равна 1000 мг/л.

### Выводы

Приведенные выше материалы позволяют сделать вывод, что SPECTRO CIROS<sup>CCD</sup> – самый гибкий из существующих оптических эмиссионных ICP спектрометров. Широчайший рабочий

диапазон длин волн от 120 до 800 нм позволяет проводить анализ большинства элементов периодической системы. Высокий динамический диапазон и чувствительность прибора позволяют определять как следовые содержания элемен-

тов, так и матричные элементы с высокой точностью и воспроизводимостью.

SPECTRO CIROS<sup>CCD</sup> – самый быстрый спектрометр. измерение и обработка полного спектра занимает 3 секунды, а при необходимости получения наилучшего аналитического результата по

всем интересующим элементам – 10 секунд. Высокая скорость спектрометра позволяет значительно снизить затраты на проведение анализа, что говорит о том, что SPECTRO CIROS<sup>CCD</sup> – самый экономичный оптический эмиссионный ICP спектрометр.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Картер Д. История создания и разработка оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой «CIROS», использующего уникальную круговую оптическую систему (CIRcular Optical System), перекрывающую весь диапазон спектра от 120 до 800 нм // Аналитика и контроль. 1999. № 2. С.44-49.
2. Thomsen V.B.E., Roberts G.J., Tsourides D.A. // Int. Lab. 1997. №.27. P.9A-9F.
3. Kregel-Rothensee K., Richter U., Heitland P. // J.Anal. At. Spectrom. 1999. №14. P.699.
4. Richter U., Kregel-Rothensee K., Heitland P. // Am Lab. 1999. №31. P.170.
5. Heitland P. // GIT Labor Fachzeitschrift. 2000. №44. P.487.
6. Wieberneit N., Heitland P. // Appl. Spectrosc. 2001. №55. P.598.
7. Heitland P., Schulz O. // Int. Env. Anal. 2001 №11. P.17.

\* \* \* \* \*

#### SPECTRO CIROS – NEW POINT IN ICP OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY

J. Carter

*Description of ICP OES spectrometer SPECTRO CIROS are described. Unique technical developments allow working in spectral range from 120 to 800 nm. Examples of analytical tasks for ultra violet spectral range using are reviewed.*