

Computergesteuerte ICP-Sequenzanalyse

Ein computergesteuertes UV-VIS-Emissionsspektrometer zur automatischen ICP-Elementanalyse wird detailliert beschrieben. Neuartig ist die Wechselbeziehung zwischen Schrittmotorsteuerung und exakter Kontrolle der Winkelposition des Monochromator-Gitters.

Komfortable Grafik-Software für die Bildschirmdarstellung von Spektren, ICP-Eichkurven, Peaksuchverfahren, zeitlichen Integrationen usw. stellt den neuesten Stand der Emissionsspektroskopie dar und erleichtert die Kontrolle des Meßablaufs durch den Analytiker.

Dialogintensive Grafik-Software bei der Elementanalyse

Michael Nippus*

Einleitung

Im Laufe der letzten Jahre hat sich der Trend zur automatischen Steuerung und Datenverarbeitung von Spektralapparaten mit Hilfe kleinerer Computer beträchtlich verstärkt. Dies resultiert hauptsächlich aus dem stetig wachsenden Bedürfnis, sehr viele Experimente in möglichst kurzer Zeit mit immer größerer Genauigkeit bewältigen zu können. Speziell für die Atom-Emissions-Analyse mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung (ICP) wurden die Forderungen nach besserer Reproduzierbarkeit der Wellenlängensteuerung und der damit verbundenen Linienintensitäten immer höher geschraubt. Dies gilt besonders bei der Elementanalyse in den Bereichen Umweltschutz, Geochemie, Lebensmittelüberwachung, Kernforschung und Qualitätssicherung in der Industrie. Über die Einsatzmöglichkeiten des ICP wurde von Broekaert [1] erst kürzlich berichtet. Die vorliegende Arbeit soll hauptsächlich den neuesten Stand der Technik eines kommerziellen, computergesteuerten UV-VIS-Emissionsspektrometers beschreiben, welches bisher vornehmlich in der ICP-Element-Analyse eingesetzt wird. Es soll gezeigt werden, daß das System aufgrund seiner äußerst flexiblen Software durchaus auch in anderen Bereichen der Emissionsanalyse eingesetzt werden kann. Denkbar wäre z.B. spektrale Analyse von Leuchtstofflampen, Xe-/Kr-Bogenlampen, Laserdioden, LED, cw-Laserplasmen, Glimmentladungen usw.

* Dr. M. Nippus, Abt. Materialanalyse der Kontron GmbH, 8057 Eching.

Steuerung des Monochromators

Die Optik des Systems (Bild 1) besteht im wesentlichen aus einem Czerny-Turner Monochromator, Brennweite 0,6 m mit geraden, einstellbaren Spalten und mit einem ebenen holografischen Gitter ($G = 2400$ Linien/mm, Öffnungsverhältnis $f/5,7$, lineare Dispersion $0,6$ nm/mm). Der freie Spektralbereich ist 200 bis 500 nm (Bild 2). Das Gitter wird über einen üblichen Sinusantrieb mechanisch gedreht:

Ein stoßgedämpft montierter Schrittmotor bewegt über einen Riemen die Antriebsspinde des Sinustriebs. Eine solche Schrittmotormechanik entspricht dem bislang üblichen Stand der Technik. Das bedeutet, man zählt die Schrittzahl N des Motors und erhält über eine lineare Gleichung

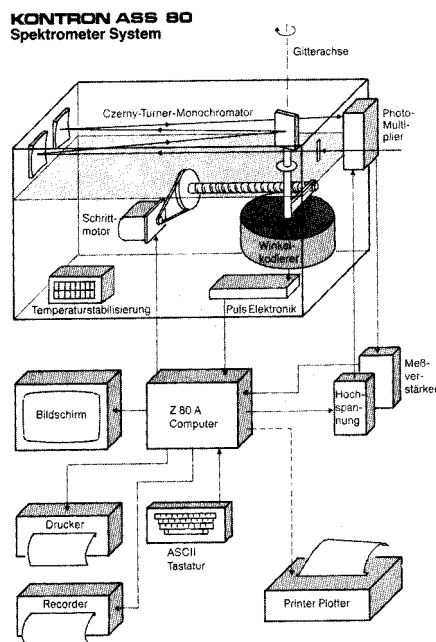
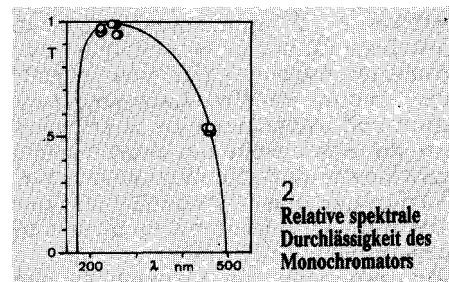
$$\lambda = \text{const} \cdot N \quad (1)$$

die Transmissionswellenlänge λ des Monochromators. Die Gittergleichung bei

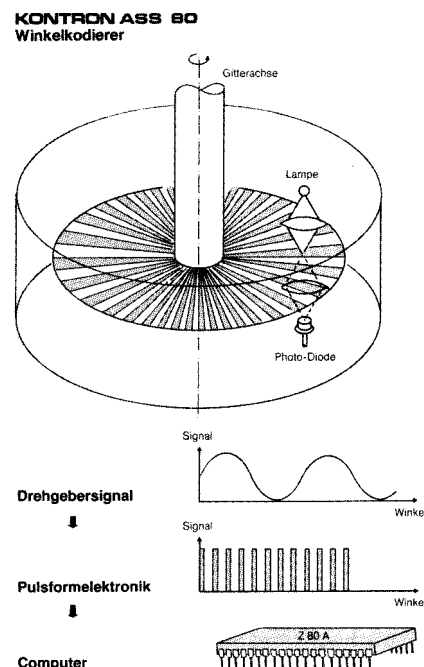
Autocollimation in erster Ordnung lautet [2]:

$$\lambda = 2 \cdot \sin(i)/G \quad (2)$$

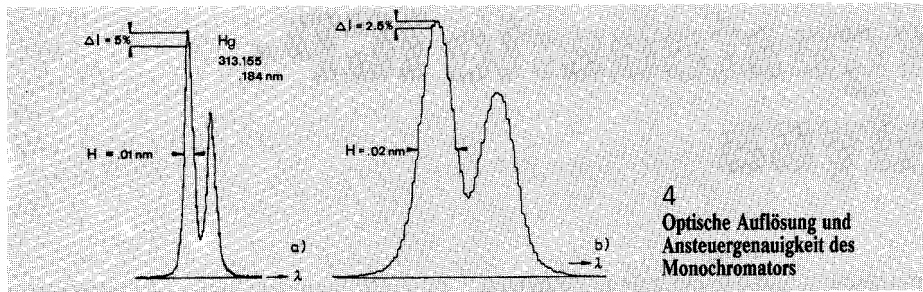
wobei i der Einfallswinkel des Lichtes auf dem Gitter und G die Gitterkonstante ist. Beim Sinustrieb ist Gleichung (2) schon in (1) impliziert. Die Winkelreproduzierbarkeit einer bestimmten Gitterstellung hängt im wesentlichen vom Spiel der Mechanik ab: Mit den oben genannten optischen Parametern konnten bisher Spektrallinien innerhalb $\pm 0,02$ nm getroffen werden, je nachdem, von welcher Seite sie angesteuert werden. Die entscheidende Verbesserung für die exakte Ansteuerung liegt darin, daß ein sogenannter Winkelkodierer unmittelbar unterhalb des Sinustriebs starr mit der Gitterachse des Monochromators verbunden ist. Der Winkelkodierer, auch Drehgeber genannt, mißt auf fotoelektrische Weise Winkeländerungen mit hoher Auflösung ($2 \cdot 10^{-4}$ grad) und gibt diese Änderungen über eine Pulsformelektronik als Pulsfolge ab (Bild 3). Eine



1 Blockschema des computergesteuerten Spektrometers ASS 80



3 Winkelkodierer (schematisch) zur genauen Messung der Gitter-Winkelposition



4
Optische Auflösung und Ansteuergenauigkeit des Monochromators

volle Umdrehung der Gitterachse entspricht 1,8 Mill. Pulsen. Bei einer bestimmten Stellung des Gitters gibt der Winkelkodierer einen Referenzimpuls ab. Der Drehgeber wird zweckmäßigerweise so an die Gitterachse angeflanscht, daß der Referenzimpuls etwa in der Mitte des Winkelbereichs liegt, der dem ganzen Spektralbereich entspricht, d.h., in der Wellenlängenskala soll er etwa bei 350 nm liegen. Eine Änderung der Wellenlänge wird dann einfach aus der Anzahl der Drehgeberpulse bestimmt, die nach Registrierung des Referenzimpulses abgegeben wurden.

Es liegt auf der Hand, diese Zählprozedur einem Computer zu überlassen. Der wiederum steuert den Schrittmotor mit Hilfe von Pulsen so lange an, bis die im Experiment gewünschte Wellenlänge mit der aktuellen Zahl der Pulse, d.h. dem Gitterwinkel und somit der Monochromatorwellenlänge, übereinstimmt. Die oben erwähnte Auflösung des Drehgebers von $2 \cdot 10^{-4}$ grad entspricht gemäß Gleichung (2) mit $G = 2400/\text{mm}$ einer Wellenlängengenauigkeit von $\leq 0,003$ nm. Um diese Ist-Wert-Anzeigengenauigkeit voll auszunützen, ist es erforderlich, die Schrittweite des Schrittmotors noch kleiner als diesen Wert anzusetzen. Bei dem hier beschriebenen System entspricht ein Schrittmotor-Step einer Wellenlänge von 0,0017 nm.

Die oben genannte Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung und die damit verbundene Reproduzierbarkeit der Wellenlängensteuerung ist besser als das optische Auflösungsvermögen H des Monochromators. H soll im folgenden die Halbwertsbreite der Transmissionsfunktion $T(\Delta\lambda)$ des Monochromators sein. Der hier eingesetzte Monochromator hat bei optimaler Justierung ein Auflösungsvermögen von $H = 0,01$ nm. Bild 4a zeigt ein Testspektrum mit den üblichen Hg-Linien bei 313,155/184 nm. Man erkennt deutlich die Zahl von 18 Schrittmotorstufen von Peak zu Peak. Gleichzeitig sieht man auch den Grund für die relativ hohen Anforderungen an die Reproduzierbarkeit der Wellenlängensteuerung: ± 1 Schritt, d.h. $\pm 0,0017$ nm, bedeuten einen Intensitätsabfall von maximal 5%. Ist dagegen die optische Auflösung schlechter, z.B. $H = 0,02$ nm, dann weicht auch die Peakintensität höchstens um 2,5% ab (Bild 4b), weil das Intensitätsmaximum flacher geworden ist. Die oben genannten Abweichungen sind Größtfehler, d.h., im Mittel schwankt die Intensität um höchstens $\pm 2\%$ bei der direkten Ansteuerung der Emissionslinie. Solche Stabilität kann natürlich nur dann erreicht werden, wenn der gesamte Monochromator keine geometrischen Verän-

derungen aufgrund von thermischen Einflüssen erfährt. Aus diesem Grund wird er durch ein beheiztes Luftzirkulationssystem ständig auf einer Arbeitstemperatur etwa $35 \pm 0,1$ °C, d.h. über der Raumtemperatur, gehalten. Bild 5 zeigt die relative Änderung der Monochromatorwellenlänge vor und nach dem Einschalten der Temperaturstabilisierung. Eine in der Praxis durchaus denkbare Änderung der Raumtemperatur von 1 °C ergibt demnach eine Verschiebung von mehr als $\pm 0,003$ nm und wirkt daher schon deutlich störend auf die Bestimmung von Peakintensität bzw. Wellenlänge. Die Zeit, in der sich die Gesamtänderung von etwa 0,03 nm stabilisiert hat, beträgt etwa eine halbe Stunde.

Zusammenspiel von Mikrocomputer und Spektrometer

Wie schon oben erwähnt, ist das Prinzip der genauen Gitterwinkelmessung durch den Winkelkodierer und deren Umformung in Einzelpulse geradezu prädestiniert zur Ansteuerung des Monochromators durch einen Computer. Da so ständig der Ist-Wert der Wellenlängen durch Zählen der Pulsdifferenz zum Referenzpuls bekannt ist, kann der Computer wiederum so lange über den Schrittmotor das Gitter drehen, bis ein gewünschter Soll-Wert innerhalb von 0,003 nm erreicht ist. Andererseits kann man durch geeignete Programme dafür sorgen, daß die Wellenlänge jeder beliebigen Emissionslinie mit derselben Genauigkeit gemessen und identifiziert werden kann. Weiterhin bietet es sich an, den Meßstrom des Fotomultipliers zu digitalisieren und die Pulse numerisch zu verarbeiten. Eine schnelle Umschaltung der Multiplierhochspannung über das Programm ist ebenso wünschenswert, um Signale über verschiedene Größenordnungen mit linearer Dynamik verarbeiten zu können.

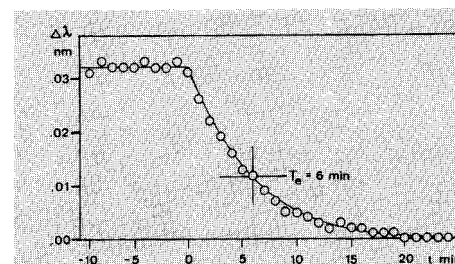
Für die ICP-Emissionsanalyse wurde ein umfangreiches Programmmaterial entwick-

kelt, das die oben genannten Ansteuerungen der Hardware durchführt, die Meßwerte verarbeitet und eine ganze Reihe von Informationen visuell auf Bildschirm und/oder Drucker ausgibt. Die Software ist jedoch weitgehend dialogintensiv gehalten, so daß die meisten analytischen Aufgaben, sowohl Meßroutinen als auch täglich wechselnde Programme, schnell und elegant gelöst werden können. Die größte Bedeutung kommt dabei den mannigfaltigen alphanumerischen und grafischen Bildschirmdarstellungen zugute, welche den Anwender zu keinem Zeitpunkt darüber im unklaren lassen, was im Computer gerade vor sich geht.

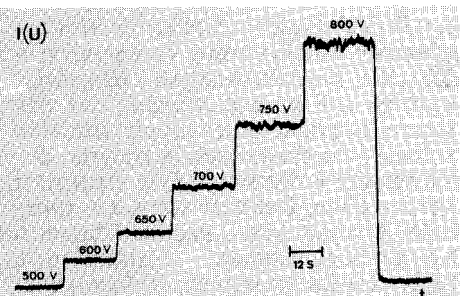
Als Mikroprozessor Zentraleinheit (CPU) dient der bewährte Z 80 A in Verbindung mit einem 80-KByte-RAM, wovon der Bildspeicher 16 KByte belegt. Zwei Diskdrives für Minidisketten dienen als Daten- bzw. Programmspeicher. Sie haben eine Kapazität von je 140 KByte. Der Rechner ist in den üblichen Sprachen Fortran, Assembler Basic frei programmierbar. Für die Anwender des Spektrometersystems wird standardmäßig die gesamte Software von ca. 200 KByte mitgeliefert. Das ICP-Quellprogramm wurde in Fortran und Assembler geschrieben und in Maschinsprache übersetzt. Bildschirmgrafiken sind daher besonders schnell, d.h., es gibt keinen merklichen Verzug zwischen der Signalregistrierung und deren grafischer Darstellung auf dem Sichtschirm.

Aus Bild 1 ist ersichtlich, wie der Computer auf die einzelnen Bausteine der Peripherie zugreift. Die Ausgabe von Daten erfolgt über Bildschirm, Drucker, Analogschreiber oder (optional) über einem kombinierten Printerplotter auf Thermopapier. Die Hochspannungsversorgung des Fotomultipliers ist in sechs Stufen variierbar. Das Meßsignal reagiert in weniger als 1 s auf eine Hochspannungsänderung, siehe Bild 6. Das ist besonders bei rasch wechselnden Linienintensitäten von Bedeutung, da die Meßsignale immer mit linearer Dynamik eingezogen werden sollen, d.h. schwache Linien mit höherer Spannung als starke Linien. Die Signalströme des Multipliers werden im Meßverstärker in Pulsfolgen unterschiedlicher Frequenz umgewandelt, die Pulsfrequenz steigt also linear mit dem Lichtsignal.

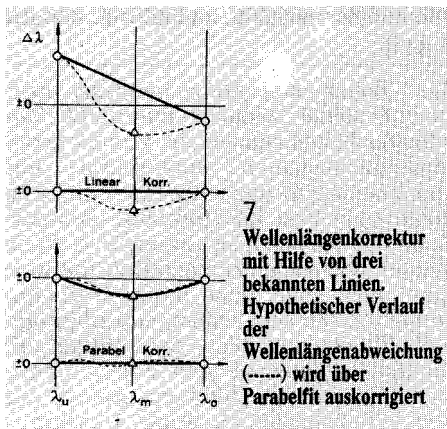
Für eine exakte Wellenlängenberechnung nach Gleichung (2) benötigt der Rechner die Parameter des Monochromatorgitters und den Winkel. Ferner gibt es einen Umrechnungsfaktor für die wel-



5
Zeitabhängige Wellenlängendrift nach Einschalten der Temperaturstabilisierung ($t = 0$). T_e ist die Zeitkonstante für die exponentielle Abklingfunktion



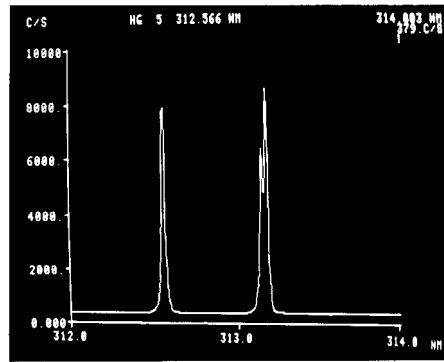
6
Zeitliches Signalverhalten des Fotomultipliers bei verschiedenen Hochspannungen



Wellenlängenrichtige Darstellung auf dem Bildschirm, d.h. wieviele Pulse vom Winkelkodierer welcher Bildpunktdifferenz auf dem Schirm entsprechen. Das Problem wurde auf einfache Weise dadurch gelöst, daß man die Gleichung (2) invertiert. Man nimmt mindestens zwei bekannte Linien einer Spektrallampe, gibt deren Literaturwellenlängen ein und fährt diese Peaks mit dem Spektrometer an. Als Eichlinien wählt man zweckmäßigerweise je eine im unteren (λ_u) bzw. oberen (λ_o) Spektralbereich. Die Wellenlängenskala wird gewissermaßen am unteren und oberen Ende aufgehängt. Es wird dabei angenommen, daß die relative Wellenlängenabweichung über den ganzen Spektralbereich linear verläuft. Falls das nicht zutreffen sollte, ist auch eine dritte Eichlinie (λ_m) im mittleren Wellenlängenbereich heranzuziehen. Der Computer führt dann eine Parabelanpassung der Wellenlängenabweichung durch und speichert die Korrekturkoeffizienten auf der Programmdiskette. Bild 7 zeigt zur Verdeutlichung das Korrekturverfahren der Wellenlängenkalibrierung. Es ist klar, daß die Eichung der Wellenlängen über die Software ohne weiteres zuläßt, andere Gitter mit anderen Spektralbereichen in den Monochromator einzusetzen, falls dies von der Analytik her wünschenswert erscheint.

Sowohl für die qualitative als auch für die quantitative Analyse ist die Möglichkeit der Grafikdarstellung auf dem Bildschirm eine äußerst wichtige Erleichterung und Vereinfachung (Bild 8). Vordergrund könnte man von einer enormen Papierersparnis sprechen. Bei näherer Betrachtung erkennt man jedoch schnell die entscheidenden Vorzüge. So ist zum Beispiel die Signalachse innerhalb beliebiger Bereiche linear oder logarithmisch vorwählbar. Es können — innerhalb des freien Gitterspektralbereichs — bis zu 10 spektrale Fenster beliebiger Breite gewählt werden. Diese kann man automatisch oder durch Einzelaufruf scannen. Man kann an jeder Stelle des Spektrums stoppen und die aktuelle Wellenlänge und Signalrate im linken oberen Eck des Schirms ablesen.

Ein äußerst komfortables Unterprogramm ist die automatische Bestimmung der Wellenlänge einer unbekanntem Linie: Irgendwo in der Flanke eines Linienprofils stoppt man einen Scan. Nach Eingabe eines Tastenbefehls wird das Linienprofil mit der kleinsten Schrittgeschwindigkeit abgetastet, so lange, bis



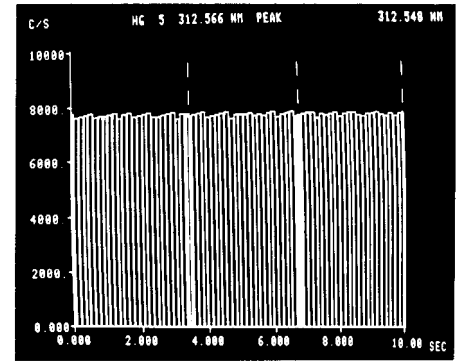
8 Spektrum

der Computer entschieden hat, daß überhaupt ein Maximum vorhanden ist. Auf dem Bildschirm wird jeder einzelne dieser Signalpunkte durch ein Quadrat eingetrag. Darauf beginnt die eigentliche Speicherung der Zählraten in unmittelbarer Nähe des Maximums. Durch eine Schar von 20 Punkten wird dann nach der Methode der kleinsten Quadrate eine Parabel als ausgleichendes Linienprofil gelegt. Die rechnerischen Parameter der Parabel, d.h., die Wellenlänge und die Scheitelintensität, werden anschließend ausgegeben, und das Gitter wird exakt auf die so ermittelte Wellenlänge gesteuert. Man erkennt sofort den Vorteil gegenüber zeitraubender Auswertung von auf Papier aufgezeichneten Spektren, wo man immer auf Referenzlinien angewiesen ist.

Bei der quantitativen Analyse wird das Peaksuchverfahren im Prinzip nur einmal, nämlich bei Kalibrierung mit den Standardlösungen, verwendet. Man bestimmt die Apparatewellenlänge des zu untersuchenden Peaks und speichert sie ab. Das Spektrometer wird bei allen weiteren Messungen aufgrund der ständigen Kontrolle durch den Winkelkodierer eventuelle Abweichungen von dieser Wellenlänge mit der genannten Genauigkeit nachkorrigieren.

Als Testbeispiel für die Güte des Peaksuchverfahrens sei folgendes angemeldet: Drei Quecksilberlinien wurden automatisch eine halbe Stunde lang angesteuert und deren Apparatewellenlänge jedesmal ausgedruckt. Dabei ergab sich (a) die oben genannte absolute Abweichung der Istwerte von den Sollwerten [3] von maximal 0,003 nm, (b) die Standardabweichung der berechneten Werte von $\pm 0,001$ nm, die der jeweiligen Scheitelintensitäten, $\pm 0,8\%$.

Für die quantitative Analyse ist die direkte Ansteuerung des Linienmaximums zwecks nachfolgender zeitlicher Integration der Zählraten natürlich auch



9 Zeitliche Integration auf Peak

zeitsparend. Die bisher üblichen Schrittmotorsteuerungen ohne Istwertkontrolle sind gezwungen, Peakintensitäten *jedesmal* mit der o.g. dynamischen Peak-suchroutine zu messen [4], was 5 bis 100% mehr Zeit kostet als die direkte Ansteuerung und Integration (wenn man von 10 bis 20 s Integrationszeit ausgeht).

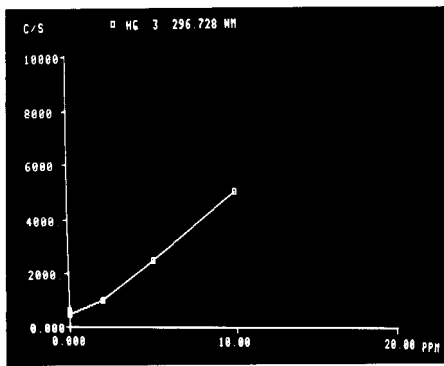
Bild 9 zeigt die zeitliche Integration auf dem Peak, wie sie auf dem Schirm dargestellt wird. Die Meßzeit ist beliebig variierbar. In dem Beispiel der Linie Hg 312,566 nm ist die Gesamtzeit in drei Schritten unterteilt. Die drei hintereinanderfolgenden Einzelmittelwerte dienen zur Berechnung der Standardabweichung des Gesamtmittelwerts.

Quantitative ICP-Emissionsanalyse

Für Routinemessungen können Elementlinien mit Hilfe einer vorprogrammierten Liste von 72 Elementen (je 10 Linien) als Meßpaket (Linefile) zusammengestellt werden. Die Elementliste enthält die laut [5] besten ICP-Linien und ist jederzeit vom Anwender zu verbessern oder zu ergänzen. Bis zu 10 Linefiles (je 40 Linien) können auf einer Diskette gespeichert werden. Ein solches Linefile ist zunächst nur eine Art Gerippe ohne Fleisch; es enthält im wesentlichen nur die Elementsymbole mit den Literaturwellenlängen. Man muß für jede Linie Eichkurven aufnehmen (Nullprobe und fünf Standards), um anschließend automatisch messen zu können. Nach der Kalibration sieht die Gesamtinformation für eine einzelne Linie des Linefiles wie in Bild 10 aus. Ein solches „Formular“ enthält alle wichtigen Daten wie z.B. Peakwellenlänge, Untergrundwellenlängen (falls Nettosignale erwünscht), Integrationszeit, Intensitäten und Konzentrationen.

EL NR	REC	LAMBDA NM	WL-PEAK	WL-BG L	WL-BG H	INT.TIME	PK-INTEN.
BG-INTEN.	STEPS		PK-STD	BG-STD	CO NYC/ML	VO	PR COMMENTS
		NET INT.	PK-STD %	SIG/NOISE	DET. LIM.		
AL	1 2	396.152	396.150	395.650	396.650	10.0	696.2
		364.2	3	1.469	.248	0.000	3 0 0,K.
			332.0	.4	1338.6	.021	
BGCORR	0.0	RECALIBRATION	1.000				
BLANK SOL	364.2	STD.DEVIATION	.248				
CAL. CON.	.500	1.000	2.000	5.000	10.000		
INTENSITY	381.8	399.3	434.5	523.7	696.2		

10 Gesamtinformation für eine Atomlinie nach Kalibrierung mit fünf Standardlösungen

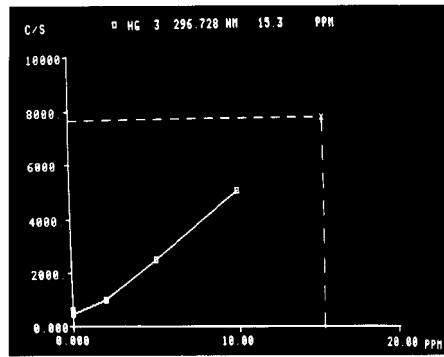


11
Eichkurve

nen der Eichlösungen, Standardabweichungen von Untergrund und Signal, Nachweisgrenze usw.

Die Eichkurven können jederzeit grafisch auf dem Bildschirm dargestellt werden (Bild 11). Nach einer Probenmessung wird der Meßpunkt in die Eichkurve eingetragen und der rechnerische Wert in ppm angezeigt (Bild 12). Bei einer Peakintegrationszeit von 10 s dauert die Elementanalyse auf einer Emissionslinie einschließlich Wellenlängensteuerung und Datenverarbeitung etwa 30 s.

Falls erforderlich, sind die Eichkurven mit einer Null- bzw. Standardlösung zu korrigieren. Die korrigierte und die alte Kurve kann zugleich auf dem Bildschirm gezeigt werden.



12
Eichkurve mit Meßpunkt

Mikrocomputer ersetzt Laborbuch

Bei allen Routinemessungen werden automatisch die Linefiles als Resultfiles auf die Datendisketten abgespeichert. Auch ganze Spektren lassen sich so für ewige Zeiten aufbewahren. Zu einzelnen Elementen können irgendwelche Kommentare angefügt werden. Man führt das Laborbuch über den Computer: Angaben über die ICP-Anregung wie Hf-Leistung, Argon-Durchflußrate usw. werden in Protocolfiles abgelegt und sind jederzeit wieder abrufbar. Die abgespeicherten Spektren lassen sich nachträglich intensiv analysieren: Man kann die Wellenlängenskala und die Signalachse beliebig variieren, man kann ganze Spektrenblöcke addieren oder subtrahieren.

Fazit:

Der Trend, den Mikrocomputer aufgrund seiner nahezu unermeßlichen Möglichkeiten autark bei komplexeren Analysensystemen einzusetzen, hat auch bei der Emissionsspektroskopie zu neuartiger und komfortabler Behandlung von Meßproblemen geführt. Viele früher zeitraubende Einzelschritte werden mit geeigneter Hard-/Software heute schnell und reibungslos abgewickelt. Ein sequentielles Spektrometer mit Computersteuerung und dialogintensiver Bildschirmgrafik kann gerade bei der ICP-Analytik als echte Alternative zu Multielementsystemen angesehen werden. Zwar ist die Meßgeschwindigkeit nicht ganz vergleichbar. Aber dafür ist man bei öfter wechselnden Aufgaben sehr viel flexibler und schneller als mit den herkömmlichen sequentiellen Monochromatorsystemen.

Schrifttum

- [1] Broekaert, J.: LaborPraxis 4 (1980) 1–2.
- [2] Stroke, G. W.: „Handbuch der Physik“, ed. Flügge.
- [3] Handbook of Chemistry and Physics, 60th ed., CRC Press, The Chemical Rubber Co., USA (1979/80).
- [4] Floyd, M. A., V. A. Fassel, R. K. Winge, I. M. Katzenberger und A. P. D. Silva: Anal. Chem. 52 (1980) S. 431.
- [5] Winge, R. K., V. I. Peterson und V. A. Fassel: Appl. Spectrosc. 33 (1979) S. 206.