

Sonderdruck aus

13. Spektrometertagung · Herausgeber: K.-H. Koch, H. Massmann
© 1981 Walter de Gruyter & Co., Berlin · New York — Printed in Germany

ATOMSPEKTROMETRISCHE MULTIELEMENTANALYSE MIT EINEM RECHNER-
GESTEUERTEN ICP SEQUENZ-EMISSIONSSPEKTROMETER

M. Nippus

Kontron GmbH, Abt. Materialanalyse, Oskar-von-Miller-Str. 1
D-8057 Eching, Germany

Einführung

Die Automatisierung von analytischen Verfahren der Emissionsspektroskopie gewinnt in letzter Zeit immer mehr an Bedeutung, was vor allem auf die sprunghafte Entwicklung von leistungsfähigen Mikrocomputern zurückzuführen ist. Es war naheliegend, den Routineablauf der sequentiellen ICP-Atomemissionsanalyse durch eine Rechnersteuerung zu beschleunigen. Das führte KONTRON zur kommerziellen Neuentwicklung eines Automatischen Sequentiellen Spektrometers für die ICP-Analyse, genannt *ASS 80*. Hierbei steht die 80 sowohl für die 80er Jahre als auch für die Rechnerkapazität von 80 k Byte.

Hardware

Die Optik des Systems (Abb. 1) besteht im wesentlichen aus einem Czerny-Turner Monochromator, Brennweite 0,6 m, mit geraden, einstellbaren Spalten und mit einem ebenen holographischen Gitter ($G = 2400$ Linien/mm, Öffnungsverhältnis $f/5,7$, lineare Dispersion $0,6$ nm/mm). Der freie Spektralbereich ist 200 bis 500 nm. Das Gitter wird über einen Sinusantrieb mechanisch gedreht: Ein stoßgedämpft montierter Schrittmotor bewegt über einen Riemen die Antriebsspindel des Sinusantriebs. Eine solche Schrittmotormechanik entspricht dem bislang üblichen Stand der Technik. Die entscheidende Verbesserung für die exakte Ansteuerung liegt darin, daß ein sog. Winkelkodierer unmittelbar unterhalb des Sinusantriebs starr mit der Gitterachse des Monochromators verbunden ist.

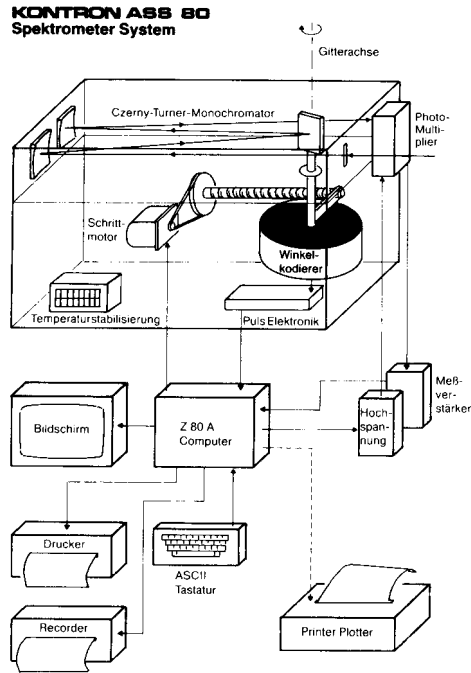


Abb. 1 Blockschema des Computer-gesteuerten Spektrometers ASS 80.

Der Winkelkodierer, auch Drehgeber genannt, mißt auf photoelektrische Weise Winkeländerungen mit hoher Auflösung ($2 \cdot 10^{-4}$ grad) und gibt diese Änderungen mit hoher Auflösung über eine Pulsformelektronik als Pulsfolge ab (Abb. 2). Eine volle Umdrehung der Gitterachse entspricht 1,8 Millionen Pulsen. Bei einer bestimmten Stellung des Gitters gibt der Winkelkodierer einen Referenzimpuls ab. 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

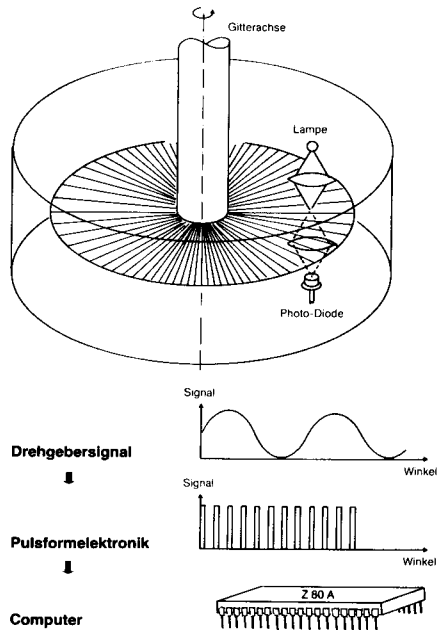


Abb. 2 Winkelkodierer (schematisch) zur genauen Messung der Gitter-Winkelposition

Gitterwinkel und somit der Monochromatorwellenlänge übereinstimmt. Die oben erwähnte Auflösung des Drehgebers von $2 \cdot 10^{-4}$ grad entspricht einer Wellenlängengenauigkeit von $\leq 0,003$ nm. Um diese Ist-Wert-Anzeigegenauigkeit voll auszunutzen, 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. Der hier eingesetzte Monochromator hat

bei optimaler Justierung ein Auflösungsvermögen von $H = 0,01 \text{ nm}$. Abb. 3a zeigt ein Testspektrum mit den üblichen Hg-Linien bei $313,155/184 \text{ nm}$. Man erkennt deutlich die Zahl von 18 Schrittmotorstufen von Peak zu Peak.

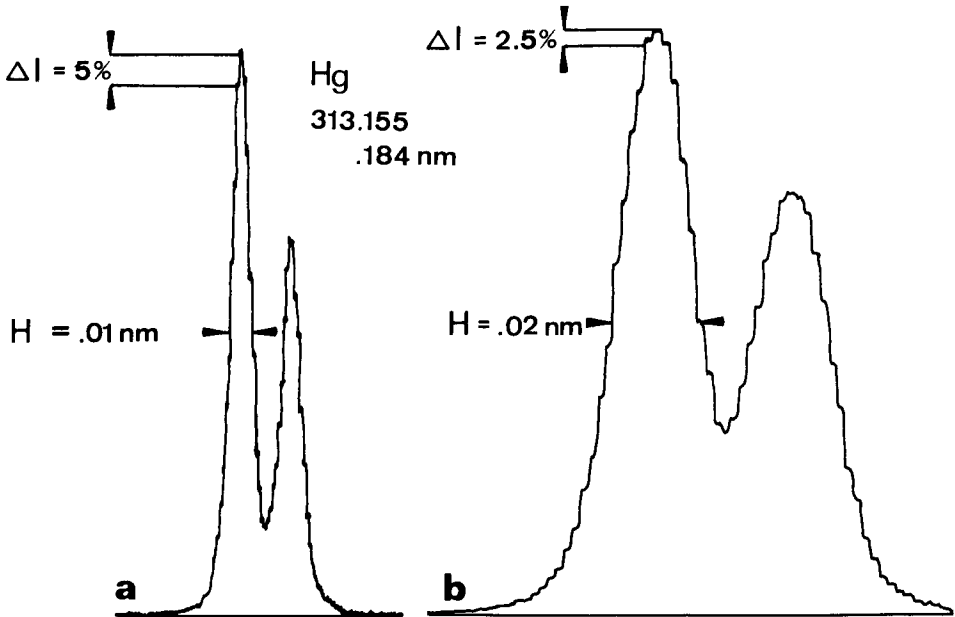


Abb. 3 Optische Auflösung und Ansteuergenauigkeit des Monochromators

Gleichzeitig sieht man auch den Grund für die relativ hohe Anforderung an die Reproduzierbarkeit der Wellenlängensteuerung: ± 1 Schritt, d.h. $\pm 0,0017 \text{ nm}$, bedeuten einen Intensitätsabfall von max. 5%. Ist dagegen die optische Auflösung schlechter, z.B. $H = 0,02 \text{ nm}$, dann weicht auch die Peakintensität höchstens um 2,5% ab (Abb. 3b), 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 Veränderungen aufgrund von thermischen Einflüssen

erfährt. Aus diesem Grund wird der durch ein beheiztes Luftzirkulationssystem ständig auf einer Arbeitstemperatur von etwa $35 \pm 0,1^{\circ} \text{C}$, d.h. über der Raumtemperatur gehalten. Aus der Abb. 1 ist ersichtlich, wie der Computer auf die einzelnen Bausteine der Peripherie zugreift. Die Ausgabe von Daten erfolgt über Bildschirm, Drucker, Analog-Schreiber oder (optional) über einen kombinierten Printer-Plotter auf Thermopapier. Die Hochspannungsversorgung des Photomultipliers ist in 6 Stufen variierbar. Die Signalströme des Multipliers werden im Meßverstärker in Pulsfolgen unterschiedlicher Frequenz umgewandelt, die Pulsfrequenz steigt also linear mit dem Lichtsignal. Als Mikroprozessorzentraleinheit (CPU) dient der bewährte Z 80 A in Verbindung mit einem 80 k Byte RAM, wovon der Bildspeicher 16 k Byte belegt. 2 Disk Drives für Mini-Disketten dienen als Daten- bzw. Programmspeicher. Sie haben eine Kapazität von je 140 k Byte.

Software

Für die ICP-Emissionsanalyse wurde ein umfangreiches Programmmaterial entwickelt, das die oben genannten Ansteuerungen der Hardware durchführt, die Meßwerte verarbeitet und eine ganze Reihe von Informationen visuell auf Bildschirm und/oder Drucker ausgibt.

Der Rechner ist in den üblichen Sprachen FORTRAN, ASSEMBLER und BASIC frei programmierbar. Für die Anwender des Spektrometersystems wird standardmäßig die gesamte Software von ca. 200 k Byte mitgeliefert. Das ICP Quellenprogramm wurde in FORTRAN und ASSEMBLER geschrieben und in Maschinensprache übersetzt. Bildschirmgraphiken sind daher besonders schnell, d.h. es gibt keinen merklichen Verzug zwischen der Signalregistrierung und deren graphischer Darstellung auf dem Bildschirm. Abb. 4 zeigt schematisch die Programm- und Datenstruktur des ASS 80. Programme sind als Kreis, Daten als Blöcke dargestellt. Die Informationen vom Plasma werden über die im letzten Kapitel behandelte Hardware vom Hauptprogramm ICP eingelesen. Dieses Programm steuert den gesamten Meßablauf, d.h. den Monochromator und die Signalaufbereitung vom Photomultiplier. Alle übrigen

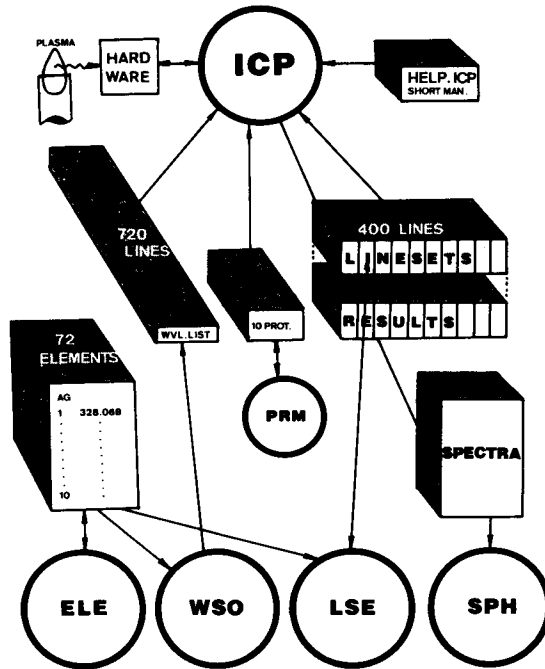


Abb.4 ICP-ASS 80 Software Flußdiagramm

Programme sind Subroutinen und dienen teils der Vorbereitung von automatischen Analysen, teils der Nachverarbeitung von gemessenen und abgespeicherten Daten. Die qualitative Analyse wird durch die Wellenlängenliste WAVELENGTH.LST unterstützt. Dieses File entspricht der Element-Linien-Liste ELEMENT.LST, hat jedoch deren Elementlinien nach steigenden Wellenlängen geordnet, während in der ELEMENT.LST 72 Elemente alphabetisch mit bis zu 10 Linien pro Element gespeichert sind. Änderungen in der Elementliste erfolgen mit Hilfe des Element-Linien-Editors ELE. Anschließend ist das veränderte Elementlinienfile mit dem Wellenlängensortierer WSO neu zu ordnen und abzuspeichern. Der Line-Set-Editor LSE greift auf die Elementliste und auf die Line-Sets zu. Will man automatisch eine Reihe von Elementen hintereinander in einer Probe bestimmen, so stellt man sie mit dem LSE als ein LINESET zusammen, d.h. man wählt das gewünschte Element mit der gewünschten Wellenlänge von der

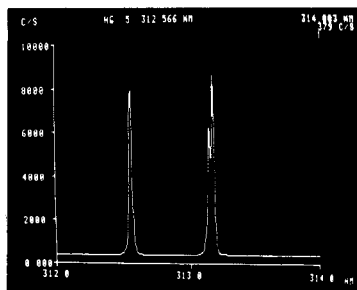


Abb.5 Spektrum

Elementliste und speichert das gesamte Meßprogramm als LINESET ab. Auf einer Diskette können max. 10 verschiedene LINESETS mit bis zu 40 Linien pro LINESET gespeichert werden. Ein kleines Textditorprogramm, der Protocol-Manager PRM dient zum Festhalten von Parametern, Probennummern, Daten usw. auf sogenannten Protocolfiles. 10 solcher Files können dann während der Analyse mit dem ICP Programm abgerufen und auch ausgedruckt werden. Das ICP Programm vergleicht bei der qualitativen Analyse, d.h. währen eines Scans wie bei Abb. 5, die angesteuerten, unbekanntenen Peakwellenlängen mit der WAVELENGTH.LST und gibt dann bekannt, was das wahrscheinlichste Element ist, zu dem diese Wellenlänge passen könnte. Außerdem gibt es

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	MYG/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	D.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					

Abb.6 Gesamtinformation für eine Atomlinie nach Kalibrierung mit 5 Standardlösungen am Beispiel von Aluminium

EL	Elementsymbol
NR	Linien-Nummer in der Elemtnliste
REC	Laufende Nummer im Linien Set
LAMBDA NM	Literatur Wellenlänge
WL-PEAK	Instrument Wellenlänge
WL-BG L	Kurzwellige Untergrund Wellenlänge
BL-BG H	Langwellige Untergrund Wellenlänge
INT.TIME	Integrationszeit in Sekunden
PK-INTEN.	Peakintensität in counts/s (c/s)
BG-INTEN.	Untergrundintensität (c/s)
STEPS	Zahl der Integrationsschritte zur Berechnung der Standardabweichung
PK-STD	Standardabweichung der Peakintensität (c/s)
BG-STD	Standardabweichung der Untergrundintensität
CO MYG/ML	Berechnete Konzentration in µg/ml bzw. ppm
VO	Hochspannungscode (1...6)
PR	Protokoll Nummer
COMMENTS	Kommentar zur Linie
NET.INT.	Peak-minus Untergrundintensität (c/s)
PK-STD %	Peak Standardabweichung in Prozent vom Nettosig.
DET.LIM.	Signal-Rauschverhältnis
BGCORR	Untergrundkorrektur nach Rekalibrierung (c/s)
RECALIBRATION	Korrekturfaktor der Eichkurve nach Rekalibr.
BLANK SOL.	"Peak"-Intensität der Nullprobe (c/s)
STD.DEVIATION	Standardabweichung der Nullprobe (c/s)
CAL.CON.	bis zu 5 Paare der Standardkonzentrationen
INTENSITY	und ihrer Peakintensitäten

Tab.1 Erklärung der Abkürzungen in Abb. 6

eventuelle unmittelbare Nachbarlinien an. Bei der quantitativen Analyse macht man zweckmäßigerweise von einem vorher zusammengestellten LINESET gebrauch. Natürlich ist jede Linie zunächst mit Nullprobe und max. 5 Standardkonzentrationen zu eichen. Das erfolgt ebenfalls im ICP Programm und die Gesamtinformation für eine einzelne Atomlinie sieht danach wie in Abb. 6

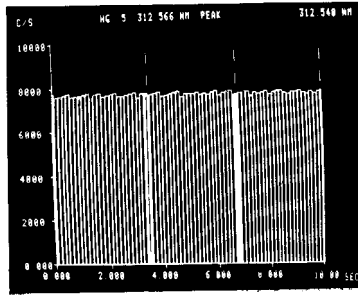


Abb.7 Zeitliche Integration auf Peak

aus. Was die einzelnen Zahlen bzw. Abkürzungen bedeuten, läßt sich der Tab. 1 entnehmen. Solche Linieninformationen können für max. 400 Linien auf einer Datendiskette stehen. Die quantitative Messung erfolgt durch zeitliche Integration des Signals an der Peakwellenlänge des jeweiligen Elements, was wie in Abb. 7 auf dem Bildschirm dargestellt wird. Die auf

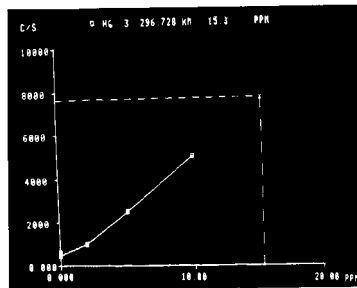


Abb.8 Eichkurve

eine Sekunde nomierte Zählrate wird dann auf der Eichkurve der Elementlinie wie in Abb. 8 eingetragen und die so ermittelte Konzentration in ppm angegeben. Nach jedem automatischen Meßvorgang werden parallel zu den jeweils verwendeten LINESETS sogenannte Resultfiles angelegt, welche die jeweils letzten Ergebnisse enthalten. Spektren, wie etwa in Abb. 6, lassen sich auf Floppy Disk abspeichern und zu jeder späteren Zeit mit dem Spektra-Handler SPH wieder auf dem Bildschirm oder auf einem

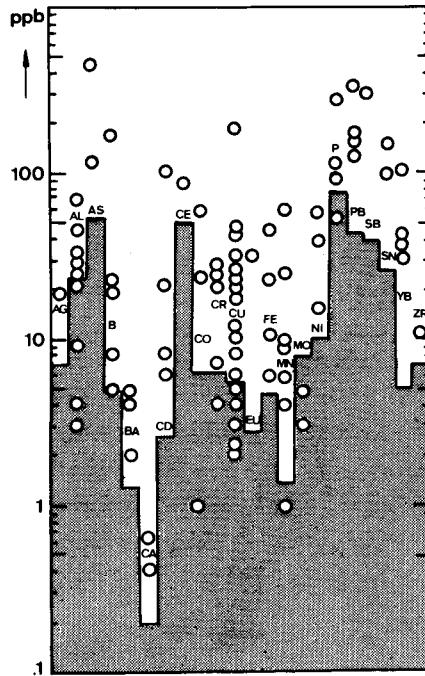


Abb.9 "Alltags"-Nachweisgrenzen des ICP ASS 80

Printer/Plotter darstellen. Das Datenfile HELP.ICP enthält eine kurze Bedienungsanleitung für das ICP Programm.

Ergebnisse

Bei jeder Eichung von Elementlinien werden automatisch die Nachweisgrenzen errechnet, d.h. diejenigen Konzentrationen, die der 3-fachen Standardabweichung des Nullprobensignals oder Untergrundsignals entsprechen. Seit Beginn der ICP-Atomemissionsanalyse vor etwa 10 Jahren wurden von vielen Laboratorien die ICP-Nachweisgrenzen für viele Elemente veröffentlicht. Dabei muß man berücksichtigen, daß eine Unmenge von Parameterndiese Werte beeinflussen. Beim Vergleich der Literaturwerte einerseits und der Werte von kommerziellen Systemen an-

dererseits ist daher nur mit Vorsicht zu genießen. Außerdem sind Literaturwerte ganz sicher erst nach zeitaufwendiger Optimierung aller Parameter für jede einzelne Elementlinie ermittelt worden. Für das hier beschriebene ICP-ASS 80 System wurden die sogenannten "Alltags"-Nachweisgrenzen aller 6 bisher im Betrieb befindlichen Geräte gesammelt. "Alltag" bedeutet mehr oder weniger nur für ein Element optimiert und im Gegensatz zu nahezu allen Literaturtabellen rel. starke Salzgehalte (bis 2 %) und verschiedene Aufschluß- und Vorbereitungsmethoden von Standards und Proben. In der Abb. 9 sind die Alltags-Nachweisgrenzen als Meßpunkte für 22 Elemente eingetragen. Die Punkte konnten auch nicht immer mit den sogenannten besten ICP-Linien gemessen werden, da oft wegen Matrix Interferenzen zu schwächeren Linien auszuweichen war. Erstens ist festzustellen, daß die Nachweisgrenzen durchaus über fast 2 Größenordnungen streuen können. Zweitens zeigt der Vergleich mit den besten Werten von Winge, Peterson und Fassel/1/, daß diese zumindest bei den 22 geprüften Elementen der Alltags-Routine im Laborbetrieb ziemlich nahe kommen, manchmal sogar unterboten werden.

Literaturhinweise

/1/ R.K. Winge, V.J. Peterson, V.A. Fassel
Appl. Spectroscopy 33, 206 (1979)