



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 286 668 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51). G 01 N 21/74

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD G 01 N / 330 346 6 (22) 03.07.89 (44) 31.01.91

- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE
(72) Becker-Roß, Helmut, Dr. Dipl.-Phys.; Schmidt, Klaus-Peter, Dr. Dipl.-Phys.; Florek, Stefan, Dipl.-Phys.; Tischendorf, Reinhard, Dipl.-Ing., DE
(73) Akademie der Wissenschaft der DDR, Zentralinstitut für Optik und Spektroskopie, O - 1199 Berlin, DE
(74) siehe (73)
-

(54) Anordnung zur simultanen Messung mehrerer Elemente in einem Absorptionsvolumen in der Atomabsorptionsspektrometrie

(55) simultane Messung; Atomabsorptionsspektrometrie; Impulslampe als Kontinuumstrahler; Echellespektrometer; CCD-Flächensensor; CCD-Zeilen; Pixel

(57) Die Erfindung betrifft eine Anordnung zur simultanen Messung mehrerer Elemente in einem Absorptionsvolumen in der Atomabsorptionsspektrometrie und ist einsetzbar bei atomabsorptionsspektrometrischen Messungen an allen gebräuchlichen Elementen im Wellenlängenbereich von 190–860 nm. Die Erfindung ist gekennzeichnet durch die Kombination folgender Merkmale:

1. Einsatz einer Impulslampe als Kontinuumstrahler, wobei der spektrale Intensitätsverlauf der Strahlung der Impulslampe ein kontinuierliches, dem Spektrum eines schwarzen Strahlers mit einer Strahlungstemperatur von etwa 15000 K ähnliches Spektrum darstellt,
2. hochauflösendes Echellespektrometer zur Untersuchung des entstehenden Absorptionsspektrums,
3. CCD-Flächensensor als Empfänger, der aus modifizierten CCD-Zeilen mit wenigen Pixeln besteht, die an den Orten von ausgewählten Spektrallinien eines Echellespektrums und deren Umgebung positioniert sind.

Patentansprüche:

1. Anordnung zur simultanen Messung mehrerer Elemente in einem Absorptionsvolumen in der Atomabsorptionsspektrometrie, **gekennzeichnet** durch die Kombination folgender Merkmale:
 - Einsatz einer Impulslampe als Kontinuumstrahler, wobei der spektrale Intensitätsverlauf der Strahlung der Impulslampe ein kontinuierliches, dem Spektrum eines schwarzen Strahlers mit einer Strahlungstemperatur von ca. 15000K ähnliches Spektrum darstellt,
 - hochauflösendes Echellespektrometer zur Untersuchung des entstehenden Absorptionsspektrums,
 - CCD-Flächensensor als Empfänger, der aus modifizierten CCD-Zeilen mit wenigen Pixeln besteht, die an den Orten von ausgewählten Spektrallinien eines Echellespektrums und deren Umgebung positioniert sind,wobei der CCD-Flächensensor bei jedem Blitz der Impulslampe immer in der Nähe der Sättigung seiner Einzelpixel für alle Wellenlängen arbeitet.
2. Anordnung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Impulslampe vorzugsweise eine Xenon-Impulsquarzlampe vorgesehen ist.
3. Anordnung nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Erzielung einer möglichst gleichen Anzahl von Fotoelektronen in allen Pixeln des CCD-Flächensensors im Echellespektrometer pro Blitz der Impulslampe eine Blende vorgesehen ist zur Schwächung zu hoher spektraler Strahlungsanteile der Impulslampe.
4. Anordnung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Blende vor dem Kameraspiegel des Echellespektrometers mit interner Prismenquerdispersion angeordnet ist, wobei die Blende zur Kompensierung der vom Echellegitter erzeugten wellenlängenabhängigen Blendeeffektivität als eine horizontal durch den optischen Mittelpunkt verlaufende, streifenförmige Abdeckung mit variabler Höhe ausgebildet ist.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Anordnung zur simultanen Messung mehrerer Elemente in der Flammen- und flammenlosen Atomabsorptionsspektrometrie und ist einsetzbar bei atomabsorptionsspektrometrischen Messungen an allen gebräuchlichen Elementen im Wellenlängenbereich von 190–860nm.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Atomabsorptionsspektrometrie ist als analytische Methode mit hoher Leistungsfähigkeit in der Praxis eingeführt. Als Hintergrundstrahler hat sich allgemein die Hohlkathodenlampe durchgesetzt, wohingegen als Absorber die verschiedenen Flammen und Brennertypen und flammenlose Anordnungen je nach Anforderung Verwendung finden. Bei der Analyse wird das vom Hintergrundstrahler erzeugte Licht einer für das gesuchte Element charakteristischen Spektrallinie durch die zu untersuchende Probe auf einen Empfänger geleitet und die Absorption gemessen. Die gemessenen Werte sind der gesuchten Elementkonzentration proportional, solange die Messung frei von Untergrundstörungen ist. Da für ein bestimmtes Analyseelement jeweils eine dieses Element repräsentierende Hohlkathodenlampe verfügbar sein muß, wurden Versuche unternommen, mehrere Hohlkathodenlampen oder Lichtquellen, die eine kontinuierliche Strahlung aussenden, für eine Mehrelementatomabsorptionsanalyse einzusetzen. Die Anordnung mehrerer Hohlkathodenlampen ist entweder mit Verlusten im Lichtleitwert der Spektrometeranordnung und dadurch mit einer Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses verbunden oder kann nur für ausgewählte Absorptionsvolumina eingesetzt werden. Die Verwendung von Kontinua als Hintergrundstrahlung leidet bei der notwendigen hohen Auflösung der Spektrometer unter zu geringer Strahlungsleistung für den Wellenlängenbereich unter 270nm. Auch bei der in jüngster Zeit, im wesentlichen gestützt auf die moderne Rechentechnik und moderne Spektrometer, entwickelten „SIMAAC“-Methode (T. C. O'Haver, Analyst 109 [1984] S. 211–217) sind die Empfindlichkeiten und die Nachweisgrenzen gegenüber der Atomabsorptionsspektrometrie mit der Hohlkathodenlampe um einen Faktor 3–10 je nach Element verschlechtert. Vorteilhaft ist jedoch die Möglichkeit der Erweiterung des Konzentrationsbereiches von 2 auf 4–5 Größenordnungen in Richtung höherer Konzentrationen durch Veränderung der Bandbreite des Spektrometers oder durch Wobbelung über die Wellenlänge, wobei auch eine Korrektur der unspezifischen Untergrundabsorption möglich ist. Diese Anordnung ist mit einem hohen mechanischen und rechentechnischen Aufwand verbunden. Weiterhin von Nachteil ist die bei dem angewendeten Meßprinzip auftretende Zeitdifferenz zwischen den Messungen auf und neben den Absorptionslinien.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, an mehreren Elementen in der Analysenprobe mit hoher Empfindlichkeit gleichzeitig atomabsorptionsspektrometrische Messungen einschließlich Untergrundkorrektur ausführen zu können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Anordnung zur Erhöhung der Effektivität von atomabsorptionsspektrometrischen Messungen anzugeben, die durch gleichzeitige Analyse an mehreren Elementen in der Analysenprobe und gleichzeitiger Untergrundkorrektur bei der gleichen Messung wesentliche Merkmale der emissionsspektroskopischen Analyse als Vielelementverfahren trägt und die durch hohe Meßempfindlichkeit vergleichbar ist mit der bekannten Eielementatomabsorptionsspektrometrie.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Hintergrundstrahler für die Absorptionsmessung das kontinuierliche Spektrum einer Impulsampe in Kombination mit einem an sich bekannten hochauflösenden, lichtstarken Echellespektrometer und mit einem in der Fokalebene des Spektrometers angeordneten speziellen CCD-Flächensensor als Empfängersystem (auch mehrere diskret angeordnete CCD-Zeilensensoren sind möglich) verwendet wird. Der geringen Ausdehnung der einzelnen Pixel des CCD-Flächensensors werden die Ordnungszeilen des Echellespektrometers angepaßt. Die Impulsampen sind so auszuführen, daß bei einem Elektrodenabstand von 1-10 mm (1 mm entspricht größenordnungsmäßig der Eintrittsapertur des Spektrometers) mit relativ wenig Energie in einem kleinen Lampenvolumen bei kurzen Blitzdauern eine hohe Strahlungsleistung erreicht wird. Der spektrale Intensitätsverlauf des kontinuierlichen Spektrums der Strahlung der Impulsampe wird durch eine Entladungstemperatur von ca. 15000K den Transmissionsgraden und den Meßempfindlichkeiten der einzelnen Teile der Anordnung so angepaßt, daß die einzelnen Pixel des CCD-Flächensensors zur Erreichung eines optimalen Signal-Rausch-Verhältnisses für alle Wellenlängen von 190-860 nm bei jedem Blitz der Impulsampe immer in der Nähe ihrer Sättigung betrieben werden.

Als Impulsampe wird vorzugsweise eine Xenon-Impulsquarzlampe eingesetzt.

Zur Erzielung einer möglichst gleichen Anzahl von Fotoelektronen in allen Pixeln des CCD-Flächensensors im Echellespektrometer pro Blitz der Impulsampe ist erfindungsgemäß eine Blende vorgesehen, die eine Schwächung zu hoher spektraler Strahlungsanteile der Impulsampe bewirkt. Die Blende ist vor dem Kameraspiegel des Echellespektrometers mit interner Prismenquerdispersion angeordnet. Zur Kompensierung der vom Echellegitter erzeugten wellenlängenabhängigen Blazeeffektivität ist die Blende als eine horizontal durch den optischen Mittelpunkt verlaufende, streifenförmige Abdeckung mit variabler Höhe ausgebildet.

Mit dieser Anordnung ist es möglich, im Echellespektrometer das kontinuierliche Spektrum des Hintergrundstrahlers über den gesamten Wellenlängenbereich in ausgesuchten Teilgebieten zu erfassen, und im Falle der Absorptionsmessung alle interessierenden Elemente in der Probe gleichzeitig zu analysieren. Außerdem enthält jede Einzelmessung mit jedem Lichtimpuls der Impulsampe im Gegensatz zu den bekannten Verfahren die vollständige Information der Absorptionsmessung. Dazu gehören die ungeschwächte Intensität I_0 als Mittelwert aus den der Absorptionslinie benachbarten nicht absorbierten Wellenlängenbereichen, die durch Absorption geschwächte Intensität I auf der Wellenlänge der Absorptionslinie und die Intensitätswerte einer möglichen Untergrundstörung. Untergrundstörungen werden nur in dem äußerst unwahrscheinlichen Fall der direkten Koinzidenz einer Störlinie im Bereich der Halbwertsbreite der Absorptionslinie nicht erkennbar. Dadurch, daß alle notwendigen Informationen für die Absorptionsmessung mit jedem Lichtblitz durch die Verwendung des CCD-Flächensensors erfaßt werden, ist die Verwendung einer Impulsampe erst möglich, da Schwankungen der Strahlungsintensität von Blitz zu Blitz die Meßauswertung nicht beeinflussen.

Durch diese Anordnung wird der Korrelationsgrad der Meßwerterfassung so stark erhöht, daß insbesondere für geringe Absorptionen eine erhebliche Verbesserung der Meßgenauigkeit erreicht wird. Für die Zahl der von einem Blitz der Blitzlampe in einem Pixel des o. g. CCD-Flächensensors der beschriebenen Spektrometeranordnung generierten Fotoelektronen $N(\lambda)$ gilt:

$$N(\lambda) = L(\lambda) \cdot \frac{1}{E(\lambda)} \cdot \Lambda \cdot \eta_{Q(\lambda)} \cdot \eta_{Ech(\lambda)} \cdot \delta(\lambda) \cdot t_B$$

Hierbei bedeuten:

- $L(\lambda)$ – Spektraldichte der Blitzlampe in $W/m^2sr \cdot m$
- $E(\lambda)$ – Einzelphotonenenergie = $2 \cdot 10^{-25}/\lambda$ in $WS/Photon$ (Angabe der Wellenlänge λ in m)
- Λ – Lichtleitwert des Echellespektrometers = $4,2 \cdot 10^{-11} m^2sr$
- $\eta_{Q(\lambda)}$ – Quantenausbeute des CCD-Flächensensors $\geq 0,25 EI/Photon$
- $\eta_{Ech(\lambda)}$ – spektrale Effektivität des Echellespektrometers, beträgt ca. 40 % bei 800 nm, fallend auf ca. 10 % bei 200 nm und wird annähernd $5 \cdot 10^5 \cdot \lambda$ (Wellenlänge in m)
- $\delta(\lambda)$ – spektrale Bandbreite des Echellespektrometers: $10^{-5} \cdot \lambda$ in m
- t_B – Impulslänge des Blitzes ca. 100 μs

Mit diesen Werten folgt:

$$N(\lambda) = 2,6 \cdot 10^{10} \cdot \lambda^3 \cdot L(\lambda)$$

Im Idealfall ist $L(\lambda)$ gerade so groß, daß für alle Wellenlängen im Spektralbereich von 200 bis 860 nm die gleiche Zahl von Elektronen generiert wird. Diese Zahl soll möglichst der Sättigungskapazität von 10^6 Elektronen/Pixel nahekommen.

$$L_{10}(\lambda) = 10^6 / 2,6 \cdot 10^{10} \cdot \lambda^3$$

$$L_{10}(\lambda) = \frac{4 \cdot 10^{-5}}{\lambda^3} \text{ W/m}^2 \text{ sr m (Wellenlänge in m)}$$

Plasmen mit Temperaturen von ca. $1,5 \cdot 10^4 \text{ K}$ mit einem spektralen Verlauf, die dem spektralen Verlauf des schwarzen Strahlers nahekommen, sind innerhalb einer erfindungsgemäßen Meßanordnung zur Simultan-AAS als Hintergrundstrahler anwendbar. Diese Plasmen können mit Impulslampen realisiert werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an nachstehendem Ausführungsbeispiel anhand der zugehörigen Zeichnung näher erläutert werden.

Es zeigen

Fig. 1: Eine erfindungsgemäße Anordnung in schematischer Darstellung,

Fig. 2: Diagramm der Spektraldichteverteilungen.

Ein Echellespektrometer in Tetraederanordnung mit Eintrittsspalt 1 ($20 \cdot 200 \mu\text{m}^2$), sphärischem Kollimatorspiegel 2 und Kameraspiegel 3 ($f = 500 \text{ mm}$), Echellegitter 4 (75 Linien/mm, $60 \cdot 120 \text{ mm}^2$ Gitterfläche) und interner Prismenquerdispersion – Quarzprisma 5, 25° Prismenwinkel – wird als spektrometrische Anordnung benutzt. Als Strahlungssensor dient ein CCD-Flächensensor in der Fokalebene 6 des Spektrometers, welcher an den für die Atomabsorptionsspektrometrie relevanten Spektralpositionen einzelne modifizierte CCD-Sensorzellen 7 besitzt, deren Sensorelemente (64 Pixel mit $20 \cdot 200 \mu\text{m}^2$ Pixelfläche, Sättigungskapazität 10^6 Elektronen/Pixel) in Richtung der Dispersion des Echellegitters verlaufen, so daß die Intensität auf den Wellenlängen der jeweiligen Absorptionslinie und deren spektrale Umgebung simultan gemessen werden können und eine überlappungsfreie Abbildung des Spektrums einer Lichtquelle (auch eines kontinuierlichen Spektrums) über alle Wellenlängen von 190–860 nm möglich ist. Zur definierter, Abschwächung unerwünscht hoher Strahlungsanteile des Hintergrundstrahlers wird eine Blende 8 vor dem Kameraspiegel angebracht.

Die spektrale Auflösung bei der o. g. Spaltbreite (Spaltbreite entspricht der Pixelbreite) beträgt $R = 10^5$. Der Lichtleitwert entsprechend der realisierbaren Kollimatorfläche von $50 \cdot 53 \text{ mm}^2$ und dem Öffnungsverhältnis $f/10$ beträgt $\Lambda = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sr}$. Wird als Lichtquelle beispielsweise eine Xenon-Impulsquarzlampe 9 geringer Baugröße mit geringem Elektrodenabstand (größer gleich 1 mm) verwendet, kann mit wenig elektrischer Energie bei kurzzeitigen Impulsentladungen mit einer Impulsdauer von 100–1000 μs durch die umgesetzte elektrische Leistung bei Strahlungstemperaturen von ca. 15000 K ein kontinuierliches Spektrum hoher Strahlungsleistung auch im UV-Gebiet unter 270 nm erzeugt werden. Ein Vergleich des Verlaufs des kontinuierlichen Spektrums mit der Spektraldichte des schwarzen Strahlers bei Temperaturen zwischen 10^4 K und $1,9 \cdot 10^4 \text{ K}$ zeigt Fig. 2. Bei dem oben angegebenen Auflösungsvermögen des Echellespektrometers und der vorausgesetzten geringen Spaltbreiten von $20 \mu\text{m}$ werden spektrale Bandbreiten in der Größe der Halbwertsbreite der Absorptionslinie erreicht. Als Absorptionsraum 10 für die zu untersuchende Analysensubstanz dienen sowohl Flammen als auch Grafitrohranordnungen, deren Lichtleitwert wesentlich höher ist als der Lichtleitwert des Spektrometers.

Die Impulslampe 9 wird mithin problemlos im Abbildungsverhältnis 1:1 bei einem Öffnungsverhältnis $f/10$ durch den Absorptionsraum 10 hindurch auf den Eintrittsspalt 1 des Echellespektrometers abgebildet.

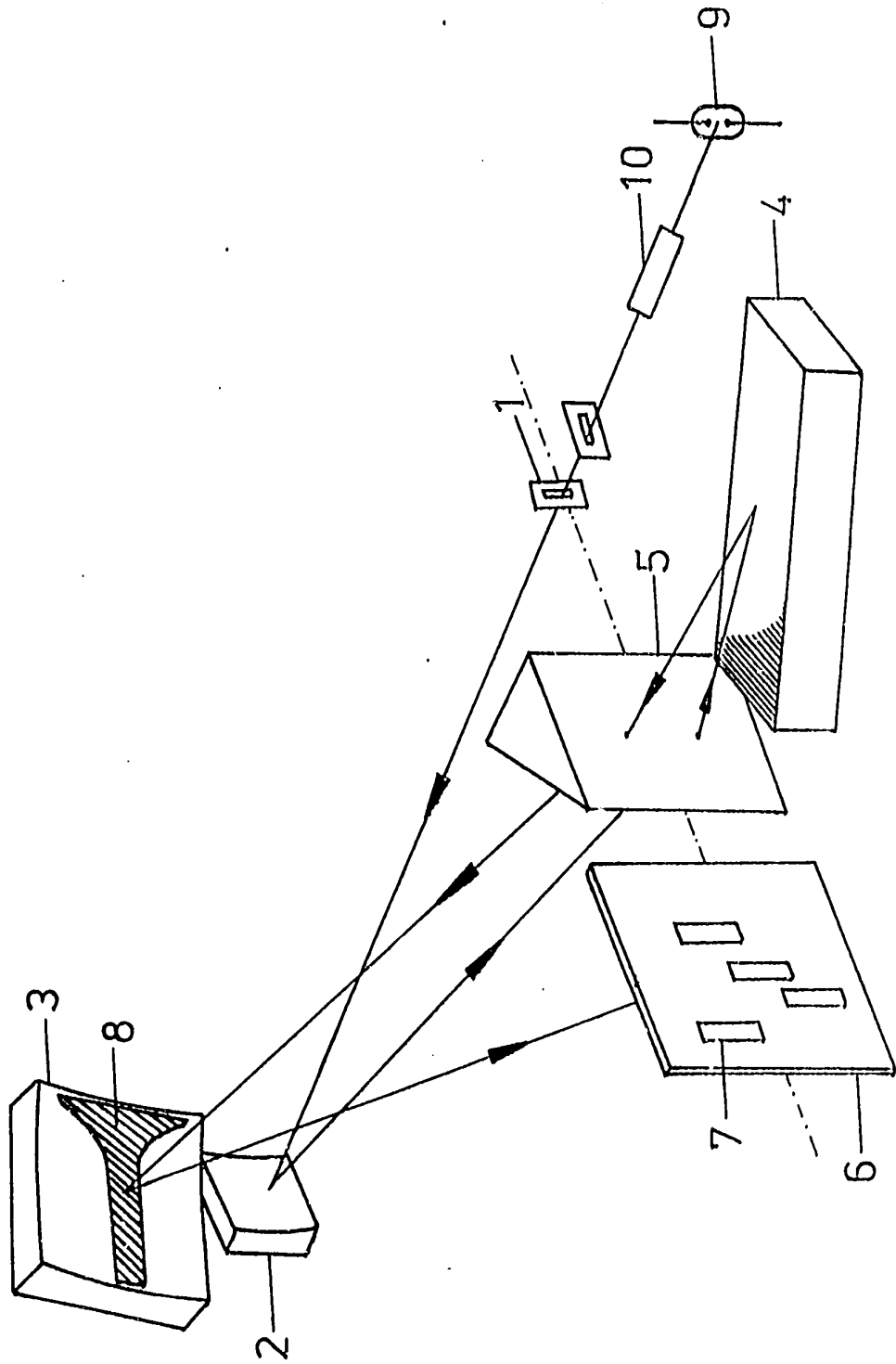


Fig.1

