ИСП-ОЭС AGILENT 5110 – ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ МАКСИМАЛЬНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

М.П.Кузнецова, внештатный корреспондент,
специально для журнала "АНАЛИТИКА"

УДК 543.423, ВАК 02.00.02

М.И.Мельник, ООО "Энерголаб", M.Melnik@energolab.com

Agilent Technologies ведет историю направления оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с 1991 года, когда компания Varian выпустила свой первый коммерческий последовательный ИСП-спектрометр Liberty с оптикой Черни-Тернера и лучшим на тот момент спектральным разрешением. В 1998–2000 годы Varian создает параллельный ИСП-ОЭС Vista PRO, в котором впервые применен революционный ПЗС-детектор с технологией растривания изображения – I-MAP (Image Mapping Technolog) и улучшенная эшеле-оптика с точным позиционированием изображения на детекторе. В это же время вышла и чуть более простая модель – Vista MPX со стандартным ПЗС-детектором 1,12 млн пикселей. В 2006 году на рынок выходит 700-я серия – самый высокопроизводительный ИСП-ОЭС с оптимизированной системой ввода пробы, которая позволяет анализировать высокосолевые растворы с общей концентрацией солей до 250 г/л без существенного снижения чувствительности и ухудшения аналитических и метрологических характеристик. В 2010 году компания Varian входит в состав корпорации Agilent Technologies. Дальнейшее развитие и все новые технические разработки компании в ИСП-ОЭС направлены на увеличение производительности элементного анализа и снижение его себестоимости без потери точности и надежности результатов, что значительно расширяет возможности метода и делает его доступным для широкого круга аналитических лабораторий.

В 2014 году на смену легендарной 700-й серии пришел ИСП-ОЭС Agilent 5100 с революционным синхронизированным (одновременным) двойным обзором плазмы – уникальной, патентованной технологией дихроичного спектрального сумматора (DSC). В 2015 году Agilent 5100 ИСП-ОЭС включен в ТОП-100 лучших разработок мира в области аналитического приборостроения. В 2016 году линейка получила дальнейшее развитие в новом ИСП-ОЭС Agilent серии 5110. На сегодняшний день 5110 ИСП-ОЭС – самый чувствительный, экономичный и производительный оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой и с действительно параллельным двойным обзором.

Все спектрометры с традиционным двойным обзором плазмы проводят серию последовательных измерений. Для полного анализа необходимо как минимум два последовательных измерения – с аксиальным и с

радиальным обзорами плазмы. При этом необходимо знать, какие элементы необходимо измерять в аксиальном режиме, а какие – в радиальном. Некоторые ИСП-ОЭС для измерений в различных спектральных диапазонах используют спектральные щели разной ширины, чтобы компенсировать недостатки конструкции и низкую чувствительность детектора. В результате, для полного анализа с двойным обзором плазмы требуется до четырех последовательных измерений каждой пробы. Очевидно, что к недостаткам таких систем можно отнести низкую производительность и высокое потребление аргона из расчета на анализ одной пробы.

В ИСП-ОЭС Agilent 5110 реализована технология истинно параллельного двойного обзора плазмы при сохранении преимуществ каждого: возможность устранения молекулярных интерференций при радиальном обзоре и низкие пределы обнаружения

Рис.1. ИСП-ОЭС Agilent серии 5110 с универсальным автосамплером Agilent SPS 4

(на уровне десятых и сотых долей ppb), характерные для аксиального обзора плазмы. В спектрометрах серии 5110 реализованы все возможные режимы обзора плазмы, фактически пользователь получает комбинацию из четырех приборов в одном: режим классического двойного обзора, синхронизированный двойной обзор и отдельно режимы аксиального или радиального обзоров плазмы. При этом оператору нет необходимости задумываться, какие элементы в каком из режимов надо измерять – прибор делает все автоматически.

Для ИСП-ОЭС Agilent 5110 разработана новая, полностью интегрированная система оптимизации потоков пробы и промывки – AVS 6/7. Данная система в сочетании с технологией дихроичного спектрального сумматора и синхронизированного двойного обзора позволяет получить высочайшую производительность и минимальный удельный расход аргона и без ущерба для аналитических и метрологических характеристик (чувствительность, воспроизводимость, точность, долговременная стабильность и др.). Спектрометр Agilent 5110 SVDV, оснащенный системой AVS 6/7, позволяет анализировать более 250 проб в час (более 1500 проб в смену), при этом удельное потребление аргона составляет менее 3,5 л на пробу. Для лабораторий, которым необходим быстрый анализ только с радиальным обзором, предусмотрена бюджетная модель Agilent 5110 RV с возможностью анализа высокосоленых растворов до 300 г/л.

В спектрометре Agilent 5110 воплощены все лучшие, ранее разработанные и запатентованные технологии. Например, технология охлаждаемого интерфейса конуса для устранения интерференций от "холодного" хвоста плазмы при измерениях с аксиальным обзором минимизирует молекулярные интерференции и матричные влияния в видимой области спектра, снижает фоновый сигнал. Технология значительно облегчает анализ следовых количеств элементов, например, щелочных металлов в сложных, комплексных матрицах.

Другой пример – вертикальная горелка кассетного типа с установкой "в один клик". Плазма при вертикальном расположении горелки более стабильна, особенно при низких расходах аргона, что гарантирует отсутствие локальных перегревов стенок горелки и значительно увеличивает срок их службы. Специализированные горелки для двойного обзора могут круглосуточно работать с растворами с засоленностью до 250 г/л и отличаются долговременной стабильностью. При этом образуется значительно меньше нагара, сокращается время простоя из-за очистки или замены. Горелка легко устанавливается и фиксируется в правильном положении без дополнительной юстировки и с автоматическим подключением газов. Это гарантирует отсутствие ошибок при установке и обеспечивает высокую воспроизводимость измерений. Кроме того, четкая фиксация горелки предотвращает возможные повреждения волновода.

Рис.2. Схема дихроичного спектрального сумматора

Рис.3. Вертикальная горелка с охлаждаемым интерфейсом конуса

Для получения стабильной плазмы все потоки газов управляются регуляторами массового расхода (Mass Flow Controllers) с полным компьютерным управлением и плавной, высокоточной регулировкой в широком диапазоне. Плазма поджигается через горелку и может гореть "всухую" благодаря высокой стабильности и качественной отцентровке. Усовершенствованный твердотельный ВЧ-генератор (27 МГц) обеспечивает надежную и устойчивую плазму. И сам генератор отличается высокой надежностью, устойчивостью к колебаниям в электрической сети и не требует обязательной установки источника бесперебойного питания.

Оптика и полихроматор Agilent 5110 расположены на несущей литой металлической платформе и хорошо термостабилизированы. Отсутствие движущихся частей, высокоэффективный ПЗС-детектор и полный компьютерный контроль всех газовых потоков – до восьми газовых линий с Mass Flow Controllers (включая линию продувки полихроматора) – обеспечивают минимальные пределы обнаружения и отличную долговременную стабильность. При проведении

теста на долговременную стабильность – непрерывное измерение в течение 19 ч мультиэлементного стандарта (девять элементов с концентрациями по 5 ppm) – относительное стандартное отклонение не превысило 1% без использования внутреннего стандарта и других систем коррективки дрейфа сигнала.

В Agilent 5110 установлен твердотельный ПЗС-детектор нового поколения VistaChip II с динамическим диапазоном более восьми порядков. Детектор герметичный, газонаполненный, не требует продувки – это значительно сокращает время прогрева системы и увеличивает производительность. Надежное, трехстадийное охлаждение детектора элементами Пельтье (до -40°C) снижает темновой ток и обеспечивает наилучшее соотношение сигнал/шум.

В VistaChip II использована технология растривания изображения (Image Mapping Technolog, I-MAP): пиксели расположены непрерывно и точно по двумерному образу эшеллограммы в оптическом диапазоне 167–785 нм, что позволяет регистрировать более 98% спектральных линий диапазона. Один из недостатков твердотельных детекторов – явление "засветки", то есть наложение сигналов от элементов с высокой концентрацией, что приводит к получению недостоверных результатов. Для устранения этого эффекта в Agilent 5110 разработана уникальная система защиты (Anti-blooming control) с трехуровневой системой отвода заряда. Это гарантирует точное измерение элементов на уровне следовых концентраций с максимальной информативностью и разрешением, например, позволяет распознать сигнал As (менее 2,0 ppm) в присутствии Ca (10 000 ppm) при 188,980 нм.

Для получения точных и стабильных результатов при одновременном определении макро- и микроэлементов используется интеллектуальный алгоритм адаптивного интегрирования (Adaptive Integration, AIT). В зависимости от интенсивности входящего сигнала происходит автоматическая настройка времени интегрирования отдельно для каждой эмиссионной линии. Соотношение сигнал/шум и усреднение данных оптимизируется по многократным коротким измерениям для интенсивных сигналов и по меньшей выборке с большей экспозицией для слабых. Это может быть полезным и для измерения динамики данных во времени, когда с ИСП-ОЭС комбинируются методы хроматографии или лазерной абляции.

Время считывания детектором всех эмиссионных линий составляет не более 0,8 с, в том числе за счет двухуровневого считывания сигналов, которое позволяет в два раза сократить время детектирования. Сочетание уникальных технологий IMAP и AIT обеспечивает

Рис.4. Интерфейс системы автодиагностики-автонастройки

полноценное одновременное измерение во всем спектральном диапазоне и позволяет добиться высокой скорости и эффективности детектирования.

В последние годы все больше аналитических лабораторий сталкивается с проблемой подбора квалифицированного персонала. Обновленное программное обеспечение ICP Expert II спектрометра Agilent 5110 позволяет быстро обучать сотрудников даже с минимальными базовыми знаниями спектральных методов за счет дружелюбного русскоязычного интерфейса и высокой автоматизации процессов управления. В ПО интегрирован пакет программ для различных способов обработки результатов и большой выбор методов коррекции фона – от традиционной непиковой коррекции до уникального метода подгонки по второй производной. Для начинающих пользователей предусмотрены готовые шаблоны со всеми параметрами режимов анализа основных типов проб. При работе в конфигурации SVDV (с дихроичным спектральным сумматором) оператору нет необходимости выбирать длину волны для различных обзоров плазмы, программа сама проведет по всем стадиям анализа – от ввода параметров метода до просмотра результатов.

Проблема интерференций, общая для всех ИСП-спектрометров, решена с помощью запатентованного

программного метода скоростной автоматической аппроксимации кривых FACT (Fast Automated Curve-fitting Technique) – он позволяет устранять сложные спектральные наложения и разделять даже самые трудноразрешаемые пики, например, интерференции от 10 000 ppb железа при анализе 10 ppb кадмия на длине волны 214,438 нм. Технология дополнительно повышает долговременную стабильность при анализе проб со сложной матрицей, использовании приставок лазерной абляции, а также позволяет компенсировать реструктурированный фон матрицы, возникающий при работе с легколетучими органическими растворителями.

С помощью приложения MultiCal можно одновременно использовать несколько параллельных калибровок по разным аналитическим линиям одного элемента для расширения линейного диапазона (до 10–11 порядков). Это повышает достоверность получаемых результатов, в особенности – при анализе геохимических или высокосолесных образцов.

В спектрометре Agilent 5110 появилось чрезвычайно интересное и впервые реализованное в ИСП-спектрометрии приложение IntelliQuant для быстрого скрининга проб неизвестного состава – полуколичественного анализа проб любого состава и природы

Рис.5. Программа быстрого скрининга проб

по более чем 70 элементам всего за 15 с. Результаты отображаются в виде уникальной "теплокарты" пробы на основе таблицы Менделеева – чем краснее поле элемента, тем выше его концентрация в пробе. Дополнительно отображаются численные значения в таблице и полный спектр пробы с указанием возможных интерференций. Оператор получает максимум информации за минимальное время. Прибор для проведения скрининга имеет заводские калибровки, что очень удобно для неизвестных проб. При работе с известными матрицами можно добавить пользовательские калибровки и повысить точность анализа при оценке однотипных образцов.

Среди множества дополнительного оборудования и аксессуаров стоит упомянуть новую многофункциональную систему ввода проб (MSIS) для одновременного измерения без смены модулей и настроек

гидридообразующих элементов (As, Se, Hg, Sn и др.) с концентрациями на уровне десятых долей ppb и всех остальных элементов. Еще одна интересная возможность – камера распыления с контролируемой температурой от -10 до 60°C для анализа проб в легколетучих растворителях. Кроме этого, спектрометр оснащается дополнительной газовой линией подачи кислорода в плазму для "дожигания" органики, что предотвращает образование нагара и сажи на горелке, устраняет интерференции от углерода и его соединений и позволяет проводить прямой анализ бензинов и других органических растворителей без прерывания процесса анализа для "отжига" и очистки горелки. Помимо отдельных систем для работы с органикой доступен целый ряд оптимизированных комплектов для анализа высокосолевых проб и проб, содержащих фтористоводородную кислоту (HF).

ИСП-спектрометры работают в непростых условиях заводских лабораторий. Новый Agilent 5110 предъявляет минимальные требования к условиям эксплуатации:

- система вытяжной вентиляции – 2,5 м³/мин (в два-три раза меньше, чем у других ИСП-ОЭС);
- самое низкое энергопотребление – 2,9 кВт (на 40–50% ниже, чем у других ИСП-ОЭС);
- низкое потребление аргона в различных режимах работы. При удельном расходе аргона менее 20 л за счет высокой скорости анализа (менее 1 мин на пробу) и высокой производительности (в два и более раз выше, чем у других ИСП-ОЭС с двойным обзором) суммарный расход аргона на проведение анализа меньше на 50%.

Во всех основных узлах спектрометра расположены датчики, обеспечивающие непрерывное поступление диагностической информации, что позволяет быстро находить и легко устранять сбои в работе прибора. А автоматическая процедура проверки состояния спектрометра обеспечивает максимальное время бесперебойной работы. Это дополнительно повышает надежность спектрометра и значительно облегчает его эксплуатацию.

Спектрометр Agilent 5110 имеет высокий уровень защиты от любых загрязнений и воздействия внеш-

ней среды: избыточное давление внутри спектрометра, отделение ввода проб с полимерным покрытием, волновод из закаленной меди с золотым покрытием, металлическое шасси и корпус спектрометра со специальным коррозионно-стойким покрытием и др.

Серия 5110 ИСП-ОЭС имеет компактный дизайн и небольшой вес. Новая компоновка спектрометра обеспечивает простой доступ к месту подключения всех коммуникаций (электроэнергии, газов, охлаждающей воды, сетевые соединения). Коннекторы расположены на боковой части корпуса, а не сзади.

Технологии Agilent Technologies, реализованные в оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 5110 с синхронизированным двойным обзором, предлагают пользователю надежность, максимальную производительность, быстрый выход на рабочий режим, минимальный удельный расход аргона и при этом лучшие аналитические и метрологические характеристики: низкие пределы обнаружения, минимальную погрешность, великолепную долговременную стабильность и т.д. На сегодняшний день ИСП-ОЭС Agilent серии 5110, безусловный лидер рынка, позволяет решать самый широкий круг задач элементного анализа быстро, точно и надежно. ■

РЕКЛАМА