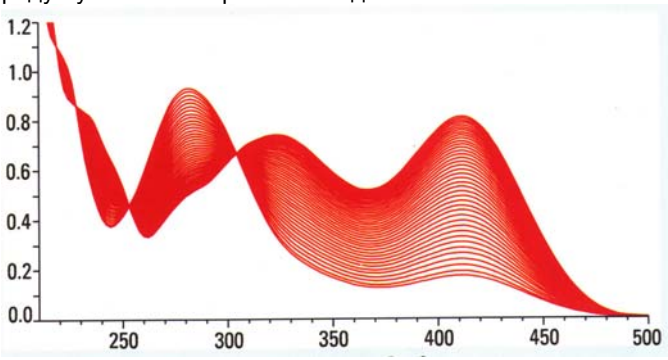
ДОДАТОК В

Характеристика спектрофотометрів з діодними пристроями

Переваги діодної спектроскопії

Як провідні виготовлювачі таких приладів, автори вважають, що ця технологія має значні переваги над традиційними скануючими СФ.

Швидке отримання спектрів. Швидке отримання спектрів надає діодним СФ право бути першими при виборі приладу для вимірювання динамічних систем, таких як проточний інжекційний аналіз, контроль процесу та кінетичні вимірювання. Наприклад, на рис.72 зображені спектри, виміряні в інтервалах 1 сек під час реакції гідролізу султону. Тут зникнення реагента і появу продукту можна контролювати одночасно.



Для більшості користувачів УФ-видимими СФ, хто не проводить вимірювання на динамічних системах, швидке отримання повних спектральних даних теж надає значні переваги. Оскільки метод дуже швидкий, він дає змогу отримання повних спектрів навіть тоді, коли аналіз потребує лише однієї довжини хвилі. Повні спектральні дані можуть бути використані для корекції помилки і як паралельні дані при порівнянні результатів.

Нарешті, повні спектри можуть бути отримані з високою продуктивністю для використання їх при розробці методу (див. “Розробка методу”) і для багатокомпонентного аналізу.

Одночасне вимірювання при багатьох довжинах хвиль. Більшість традиційних СФ можуть виконувати вимірювання при багатьох довжинах хвиль, але повинні фізично рухатися від однієї точки спектра до іншої, щоб зробити таке вимірювання, а це потребує часу. З діодним СФ всі точки спектра можна вимірювати одночасно, і багаторазові вимірювання виконуються за той час, який традиційний прилад потребує для одного вимірювання. Ця методика полегшує використання методик для усунення

помилок. Крім того, вона дає паралельні дані для підтвердження правильності результатів і підвищує продуктивність при розрахунках в багатокомпонентному аналізі. При вимірюванні при багатьох довжинах хвиль необхідно зберігати меншу кількість даних, ніж з повним спектральним вимірюванням. Але методики усунення помилок інколи менш ефективні, ніж ті, що можуть бути використані з повними спектрами.

Завдяки використанню альтернативних довжин хвиль для високих і низьких концентраційних інтервалів, при застосуванні діодних СФ динамічний інтервал можна збільшити до максимуму. Абсорбційні максимуми можуть бути використані для високочутливих вимірювань, а довжина хвилі з низьким поглинанням на боці смуги абсорбції запобігає помилкам за рахунок розсіяного світла.

Нарешті, діодний СФ може застосовуватися в тих багатьох випадках, де раніше потрібний був дорогий СФ.

Wavelength resettability. Традиційні механічні скануючі СФ завжди мають помилку при переналагодженні довжини хвилі (wavelength resettability?). Вони
відчутні також до дрейфу довжини хвилі впродовж довгого часу. Оскільки діодні прилади не мають рухомих частин для зміни довжини хвилі чи сканування, тому і суттєвої механічної помилки чи дрейфу не спостерігається.

Дані для всіх частин спектра, незалежні від помилок, що трапляються при налагодженні довжин хвиль, якраз і стають внагоді для аналітика. Це дозволяє вибрати оптимальну довжину хвилі для покращення динамічного діапазону, чутливості та вибірковості при розробці методу. Крім того, це є суттєвим в методиках підвищення чутливості при використанні усереднення довжини хвилі, зменшення чутливості для сильнопоглинаючих сполук, а також для підтвердження якості даних при використанні підтверджувальних довжин хвиль. Інші методики, що використовують повні спектральні дані, включають багатокомпонентний аналіз, розробку методу, підтвердження якості даних та похідну спектроскопію.

Вдале налагодження довжини хвилі в діодних СФ показує також, що будь-які відхилення в результатах вимірювань відбуваються за рахунок зразка, а не помилки при переналагодженні приладу. Таким чином, позитивна ідентифікація сполук можлива навіть у випадку, коли спектри фактично ідентичні, але мають незначний зсув довжини хвилі.

Крім того, виміряні спектри стандартів можуть бути збережені і використані через кілька днів, тижнів і навіть місяців для кількісного аналізу без повторного вимірювання стандартів. Цей метод покращує продуктивність, особливо у випадку дорогих, важкодоступних чи нестійких сполук.

Чутливість. Динамічний діапазон діодного СФ можна ще більше розширити при низьких рівнях поглинання. Такі прилади менш складні і

мають менше оптичних поверхонь, ніж традиційні. Як результат, проходження світла краще, а рівні шуму нижчі.

Можливість швидкого отримання повних спектрів може допомогти також підвищити спектральну чутливість при використанні методик усереднення часу та усереднення довжини хвилі.

Статистичні дані. Діодні СФ сканують так швидко, що багаторазові вимірювання проводяться і усереднюються одночасно. Для кожної точки розраховується і середнє, і стандартне відхилення. Стандартне відхилення є мірою надійності результатів і одержується для кожної величини поглинання в спектрі. Як уже зазначалося, одне вимірювання не дає точних результатів. А із звичайними СФ на багаторазове вимірювання витрачається дуже багато часу.

Статистичні дані, отримані при використанні діодних СФ, зручні для оцінки якості результатів аналізу і повинні використовуватись при розробці методу.

Надійність. Діодні СФ механічно прості в тому, що вони майже не мають рухомих частин. Оскільки деякі частини можуть руйнуватися, ці прилади дуже надійні. Утримання цих приладів значно дешевше, ніж традиційних, оскільки вони не потребують постійного догляду і перекалібровки. Вирахувано, що в сучасних діодних СФ негаразди трапляються один раз на 10 років (за винятком заміни ламп).

Відкрита зона. Завдяки вдалому використанню оптики в приладі, зону зразка діодного СФ непотрібно закривати, оскільки прилад не сприймає навколишнє світло. Крім того, такий дизайн підвищує продуктивність за рахунок більш легкої заміни зразків, і на такому СФ може бути виміряна більша кількість типів зразків.

Недоліки діодної спектроскопії.

Оскільки сучасні діодні СФ відрізняються від звичайних скануючих СФ, виникає багато заперечень (суперечок) стосовно їх роботи.

Роздільна здатність. У звичайному СФ роздільну здатність можна легко змінювати, варіюючи ширину щілини. В діодному СФ роздільна здатність залежить від додаткового фактора: кількості діодів на діодному пристрої і від діапазону довжин хвиль. До недавнього часу діодні прилади мали деякі обмеження в роздільній здатності в порівнянні з приладами, що мають роздільну здатність 2 нм. Ця проблема вирішена в сучасних діодних пристроях, які мають більше елементів. Хоч діодні прилади і не можуть досягти роздільної здатності 0.5 нм чи менше, яку можна отримати на деяких традиційних приладах, така висока роздільна здатність може і не бути необхідною в багатьох аналізах. Крім того, при високій роздільній здатністі до детектора надходить менше світла і чутливість зменшується. Наприклад, якщо спектр сканується з роздільною здатністю 0.1 нм, для одержання спектра з хорошим співвідношенням сигнал/шум знадобиться година чи навіть більше часу.

Розсіяне світло. В послідовно скануючому приладі розсіяне світло зменшують шляхом використання фільтрів, які розміщують на світловій доріжці перед монохроматором. Ці фільтри необхідно міняти відповідно до довжини хвилі падаючого світла. В діодному СФ використання фільтрів таким чином, як правило, обмежує інтервал довжин хвиль, який може бути виміряний для спектра
одночасно. Замість цього фільтри розміщують безпосередньо над діодним пристроєм. Але через те, що всі довжини хвиль світла завжди знаходяться в зоні детектора, розсіяне світло тут більш проблематичне, ніж при використанні традиційних СФ.

До недавна в діодних СФ спостерігалися вищі рівні розсіяного світла, ніж у звичайних приладах. Але в сучасному СФ марки HP 8453 відбувається процес, який використовує здатність діодного пристрою швидко сканувати повний спектр, і цим значно зменшується розсіяне світло. Спочатку сканується повний спектр, потім у світлову доріжку розміщують фільтр, який блокує все світло нижче 430 нм, і далі вимірюється спектр в області 430 нм. Єдиним світлом, що сприймає детектор, є розсіяне світло, яке потім відмінається від одержаного раніше результату, щоб одержати спектр з поправкою на розсіяне світло. Весь процес займає всього 5 сек (з двома 0.5-сек вимірюваннями) і зменшує розсіяне світло до рівнів, еквівалентних чи навіть менших, ніж при використанні традиційних приладів.

Розклад зразка. Оскільки діодний СФ опромінює зразок з усіма довжинами хвиль світла, можливо, що зразок буде руйнуватись. Але інтенсивності світла, що використовуються в діодному СФ, не вищі, ніж у традиційному приладі. Так, якщо повний спектр послідовно сканується на звичайному СФ, загальна кількість світла (сума всього світла при кожній довжині хвилі), що попадає на зразок, така ж, як і в діодному СФ. Якщо зразок фоточутливий, то обидва прилади в однаковій мірі будуть руйнувати зразок. Але відомі випадки, коли на діодному приладі одержували спектри високочутливих зразків, які не можна одержати на звичайному приладі.

При вимірюванні однієї довжини хвилі звичайний прилад має явні переваги над діодним, оскільки зразок опромінюється значно менше. Але практично проблеми, пов’язані з фоторозкладом зразка, зустрічаються надзвичайно рідко.
На час написання цього підручника авторам не було відомо жодного задокументованого випадку.

Складність. Деякі користувачі вважають діодні прилади занадто складними.
Однак, хоч внутрішній процес одержання даних на таких приладах і справді набагато складніший, ніж на звичайних, користувач ніколи не відчує цього. Хоч діодні прилади генерують значно більше даних, ніж звичайні, ці дані легко обробляються математично. Крім того, додаткові дані мають численні переваги, як це розглядалося упродовж всього підручника.

Нарешті, хоч діодні СФ можуть давати некоректні результати при вимірюванні флуоресцентних зразків, у традиційних приладах спостерігаються такі ж самі помилки.