



Spectrometrie

[Ingezonden mededeling]

DIODE ARRAY DETECTIE: MEER DAN ALLEEN DIODES!

De nieuwe Gynkotek UVD 340S, High resolution UV-VIS Diode Array Detector.

Door Graham Webster, Exportmanager Gynkotek GMBH, Duitsland.

Hoeveel diodes zou een diode array detector (DAD) moeten hebben?

Dit is een vraag die, tot op heden, nog onvoldoende in detail bekeken is. Men heeft altijd aangenomen dat hoe meer diodes een DAD bevat des te beter de spectrale resolutie is. Deze aanname wordt geïllustreerd door de duidelijke scheiding tussen 'hoge gevoeligheid' en 'hoge resolutie' DAD's, waarvan het kenmerkend is dat ze respectievelijk 35 en 512+ diodes bevatten.

De vraag wordt het beste beantwoord door een andere vraag. Fig. 1 laat een vergelijking zien van hetzelfde gedeelte van een hoog-resolutie spectrum van benzeen, opgenomen met twee DAD's met een verschillend aantal diodes. Wanneer gevraagd wordt om aan te geven welke DAD de meeste diodes heeft zal vrijwel iedereen detector B kiezen, aangezien dit spectrum duidelijk de beste resolutie vertoont. Het zal verrassend zijn om te horen dat detector B in feite slechts minder dan een derde van het aantal diodes bevat dan dat van detector A (respectievelijk 153 en 512). Detector B is -uiteraard- de nieuwe Gynkotek UVD 340S, deze laat duidelijk zien dat de spectrale resolutie van meer afhankelijk is dan van het aantal diodes, hetgeen hierna zal worden verklaard.

Optische resolutie en digitale resolutie.

In een DAD wordt een UV-VIS lichtstraal door een monster gestuurd en vervolgens op een diffractierooster gesplitst in de golflengtes van de component. Deze wor-

den vervolgens naar een rij diodes gestuurd, zodanig dat elke diode het licht van een bepaald gedeelte van het spectrum ontvangt. Het is inderdaad redelijk om te veronderstellen dat de resolutie beter wordt met het toenemen van het aantal diodes in een rij. Dit bepaalt echter slechts de digitale resolutie van de rij, dat wil zeggen de theoretische golflengteband die 'gezien' wordt door elke diode (Digitale resolutie= totale golflengte range/aantal diodes). Voor alle hoge resolutie DAD's is de optische resolutie echter de belangrijkste factor voor de kwaliteit van de verkregen spectra. De optische resolutie is effectief de 'breedte' van een intensiteitsverdeling van een monochromatische lichtbron (bij elke golflengte) op het punt waar de lichtstraal samenkomt (de rij diodes). Hiermee wordt duidelijk dat -indien minstens 1 diode binnen dit bereik ligt- het vergroten van het aantal diodes, zodat de digitale resolutie groter wordt dan de optische resolutie, geen effect heeft op de spectrumkwaliteit.

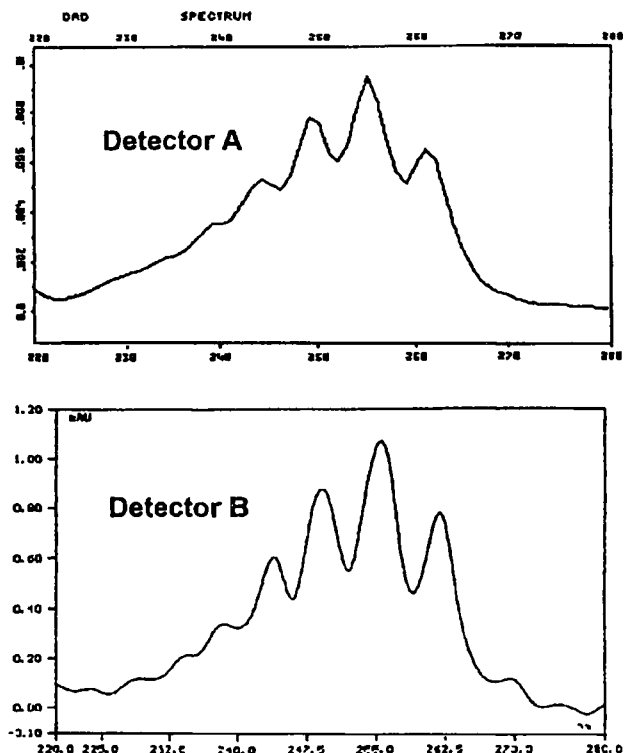


Fig. 1

Soorten arrays.

Het bovenstaande verduidelijkt waarom de 153 diodes van de UVD 340S de spectrumkwaliteit kan evenaren van een apparaat met belangrijk meer diodes. Maar wanneer we naar de vergelijking van het benzeenspectrum kijken zien we dat het spectrum van de UVD 340S niet alleen net zo goed is, het is zelfs beter! Dit wordt veroorzaakt door het verschil in de gebruikte soorten diode-arrays in ieder apparaat.

Alle traditionele 'hoge resolutie' DAD's bevatten een CCD (charge coupled device) chip van $\frac{1}{2}$ inch die 512 diodes bevat, waardoor de diode-breedte kleiner dan 0,025 mm is. In de UVD 340S daarentegen worden grote, aparte diodes gebruikt met een breedte van 0,34 mm. In de UVD 340S is de theoretische breedte van een monochromatische lichtbron op de rij $>0,4$ mm. Het is duidelijk dat deze breedte overeenkomt met de breedte van 1-2 diodes. Vergelijken we deze kenmerkende optische resolutie met het 'CCD'-apparaat, dan overlapt deze band minstens 16 diodes die, de digitale resolutie van het apparaat in aanmerking genomen, een band vertegenwoordigd van ongeveer 20 nm!

Gevoeligheid.

Zoals besproken maakt de UVD 340S gebruik van grote, aparte diodes. Natuurlijk is de energie die ontvangen wordt door deze diodes aanmerkelijk groter dan de energie verkregen op de veel kleinere CCD-chip, wat resulteert in superieure signaal/ruis verhouding. De ruis specificatie van de UVD 340S is $2,5 \times 10^{-5}$ (piek/piek, 254 nm). Op het eerste gezicht lijkt dit niet veel beter dan andere apparaten, maar wanneer men ruis-specificaties vergelijkt dient men ook de gebruikte bandbreedtes in ogenschouw te nemen. De bovenstaande specificatie is bepaald bij de minimum bandbreedte (maximale resolutie) van 1,9 nm! Dit is minstens 2-3 keer zo gevoelig als elke andere hoge resolutie DAD, gemeten bij deze bandbreedte.

De voordelen van de UVD 340S.

Zoals we gezien hebben is de UVD 340S alles behalve een compromis tussen resolutie en gevoeligheid. Ongeacht welke

parameters vergeleken worden, de UVD 340S doet voor geen enkele DAD onder. Wees echter gewaarschuwd wanneer men DAD's met elkaar vergelijkt: vergelijk nooit alleen resolutie of alleen gevoeligheid! De meeste DAD's (waaronder de UVD 340S) kunnen omgeschakeld worden van 'maximale resolutie' naar 'maximale gevoeligheid'. Veel DAD's zullen voldoende resolutie hebben om de 'vingers van benzeen' waarneembaar te maken. Dezelfde DAD zal ook kunnen omschakelen naar een stand om pieken in het sub-1 mAU gebied te detecteren. De UVD 340S daarentegen bereikt een resolutie en gevoeligheid die ver boven dit niveau uitstijgt zonder om te schakelen. Beide functies kunnen tegelijkertijd uitgevoerd worden. De UVD 340S is niet alleen in staat tot sporenanalyse, maar ook tot het bepalen van de spectrale piekzuiverheid en identificatie op deze niveau's. Bijvoorbeeld, om een ruisniveau te kunnen bereiken van $\approx 2,5 \times 10^{-5}$ (254 nm, lege cel, time step: 1 sec) moet een 512 diode apparaat zijn bandbreedte vergroten tot minstens 8 nm (soms wel tot 16 nm). In aanmerking genomen dat het benzeenspectrum 13 maxima bevat in een gebied van 40 nm, is het duidelijk dat deze resolutie van weinig nut is voor piekzuiverheidsbepaling of identificatiedoeleinden. Daarentegen bereikt de UVD 340S de ruisspecificatie bij zijn maximale resolutie van 1,9 nm. Wanneer men dan omschakelt naar maximale gevoeligheid resulteert dit in ruisniveau's in het 10^{-6} gebied!

Informatie:

Separations Analytical Instruments;
Veersedijk 63 3341 LL H.I.-Ambacht.
Tel 01858-20500 (per 10/10/95: 078-6820500)