

СНИЖЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ОБНАРУЖЕНИЯ СПЕКТРОМЕТРА С АЗОТНОЙ МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ «ГРАНД-СВЧ»

Олег Владимирович Комин

Новосибирский государственный технический университет, 630073, Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, студент; Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1; тел. (383) 330-22-52, e-mail: kominoleg97@mail.ru

Олег Владимирович Пелипасов

Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1; инженер ИАиЭ СО РАН, тел. (383) 330-22-52, e-mail: pelipasov@gmail.com

В статье приводятся результаты исследования влияния подводимой к микроволновой плазме мощности и расхода газа распылителя на пределы обнаружения спектрометра с азотной микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ». Показано, что изменение интенсивности спектральных линий определяемых элементов при варьировании параметров источника возбуждения спектров связана с их энергией возбуждения. Максимальные значения интенсивности линий достигаются при мощности 1700 Вт, потоке газа распылителя 0,4 л/мин и 0,6 л/мин для линий с энергиями возбуждения 4–15 эВ и 3,5–4 эВ, соответственно. Использование полученных значений параметров источника возбуждения спектров позволяет снизить пределы обнаружения элементов в 1,5–4 раза.

Ключевые слова: микроволновая плазма, пределы обнаружения, мощность, поток газа распылителя, спектр.

REDUCING THE DETECTION LIMITS OF SPECTROMETER WITH NITROGEN MICROWAVE PLASMA «GRAND-SVCH»

Oleg V. Komin

Novosibirsk State Technical University, 20, K. Marks Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russia; Institute of Automation and Electrometry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1, Academician Koptyug ave., Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: kominoleg97@mail.ru

Oleg V. Pelipasov

Institute of Automation and Electrometry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1, Akademik Koptyug Prospekt, Novosibirsk, 630090, Russia; LLC “VMK-Optoelektronika”, 1, Academician Koptyug St., Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: pelipasov@gmail.com

The article presents the results of a study of the effect of the power supplied to the microwave plasma and the nebulizer gas flow rate on the detection limits of the spectrometer with nitrogen microwave plasma «Grand-SVCH». It is shown that a change of the spectral lines intensity of the elements being determined with varying parameters of the spectra excitation source is related to their excitation energy. The maximum intensities of the lines are achieved at a power of 1700 W and a nebulizer gas flow of 0,4 l/min and 0,6 l/min for lines with excitation energies of 4–15 eV and 3,5–4 eV, respectively. Using the obtained values of the parameters of the excitation source of the spectra allows reducing the detection limits of elements by 1,5–4 times.

Key words: microwave plasma, detection limits, power, nebulizer gas flow, spectrum.

Введение

Задачи многоэлементного анализа высокочистых веществ в настоящее время становятся все более актуальными, поскольку уникальные свойства этих веществ проявляются при содержании примесных элементов менее 10^{-5} %. Присутствие примесей изменяет собственные свойства таких веществ, причем влияние конкретной примеси на функциональные свойства зачастую определяется концентрацией примеси и носит пороговый характер. Возможность определения примесей с минимально возможными пределами обнаружения (ПО) элементов является обязательным требованием при разработке новых методов анализа высокочистых веществ и приборов на их основе.

Интенсивность любой линии, используемой для расчета концентрации, является разностью двух величин: суммарной интенсивности линии, куда входит излучение атомов аналита и излучение на той же длине волны всех других атомов и молекул и интенсивности фона, то есть интенсивности излучения, которую имела бы проба, если бы она не содержала определяемого элемента. Обе эти величины измеряют со своей погрешностью, поэтому определение минимального уровня содержания элемента в пробе требует статистического подхода. Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) в 1994 году рекомендовал для оценки возможностей методики (прибора) наряду с характеристиками погрешностей результатов анализа, в частности, с относительным стандартным отклонением, приводить ПО определяемого элемента (в зарубежных изданиях – limit of detection, DL или LOD) [1].

Существует класс приборов для проведения многоэлементного анализа растворов, использующих микроволновую (2.45 ГГц) плазму (МП) в качестве источника возбуждения спектров [2,3]. Для создания микроволновой плазмы в таких приборах используют азот, получаемый, как правило, лабораторными генераторами азота из воздуха [2,4]. Излучение азотной МП представляет собой высокоструктурированные электронно-колебательно-вращательные полосы, расположенные во всем рабочем спектральном диапазоне от 190 до 1000 нм. Использование тороидальной (кольцевой) формы МП [2] позволяет увеличить отношение интенсивности спектральных линии к фону плазмы, и, соответственно, снизить ПО. Интенсивности спектральных линий, фон МП, ее стабильность и устойчивость, прежде всего, определяются характеристиками плазмы: температурой и объемом. В современных спектрометрах с МП можно менять характеристики плазмы путем изменения основных рабочих параметров источника возбуждения спектров, к которым относятся расход плазмообразующего газа, подводимая к плазме мощность и др.

Целью работы является изучение возможности снижения пределов обнаружения атомно-эмиссионного спектрометра с азотной микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» путем оптимизации параметров источника возбуждения спектров.

Методы и материалы

Спектрометр «Гранд-СВЧ» включает источник возбуждения спектров на основе азотной МП и оптический спектрометр высокого разрешения «Гранд» [5] (рис. 1). Спектрометр имеет разрешение 10 пм в области 190 – 350 нм [2]. В работе использовали многоэлементные растворы МЭС-1 и МЭС-2 (Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Na, Cr, Zn, Li, K, P, B, V, Bi, Ga, In, Co, Cu, Ni, Si, Ti) с концентрацией элементов 2 мг/л. Одновременная регистрация спектра в диапазоне 190–350 нм с базовой экспозицией 10 мс осуществлялась сборкой 14 линеек фотодетекторов БЛПП-2000 [6]. Время интегрирования одного спектра – 10 секунд.

Для создания и поддержания МП в работе использовали горелку от спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Spectro ML175005 (Meinhard, США) с внутренним диаметром инжектора 1,8 мм. Для введения аэрозоля раствора использовали двухпроходную распылительную камеру 20-809-0285HE (Glass Expansion, США) и концентрический распылитель One Neb 2010126900 (Agilent, США).



Рис. 1. Внешний вид спектрометра «Гранд-СВЧ» в исполнении с разделенным спектрометром и источником возбуждения спектров

Полученная МП стабильна и устойчива в диапазоне параметров: подводимая к плазме мощность – 1200–1700 Вт, расход промежуточного и газа распылителя – 0,25–1 л/мин, расход внешнего газа – 10–25 л/мин. Для получения спектров МЭС-1 и МЭС-2 использовались следующие параметры: мощность СВЧ – 1200 Вт, расход внешнего газа горелки – 12 л/мин, расход промежуточного газа горелки – 0,5 л/мин, расход газа распылителя – 0,4 л/мин.

Спектр азотной МП (рис. 2) представляет собой высоко структурированные молекулярные полосы молекул NO (190–250 нм), OH (305–320 нм), NH (320–335 нм) различной интенсивности [7]. Спектр смеси многоэлементных растворов

МЭС-1 и МЭС-2 представлен на рис. 3. Расчет интенсивности спектральных линий проводился после попиксельного вычитания спектра пустой пробы, не содержащей элементы, из спектра пробы. В результате вычитания получается спектр элементов раствора МЭС 1+2 без молекулярных полос (рис. 4).

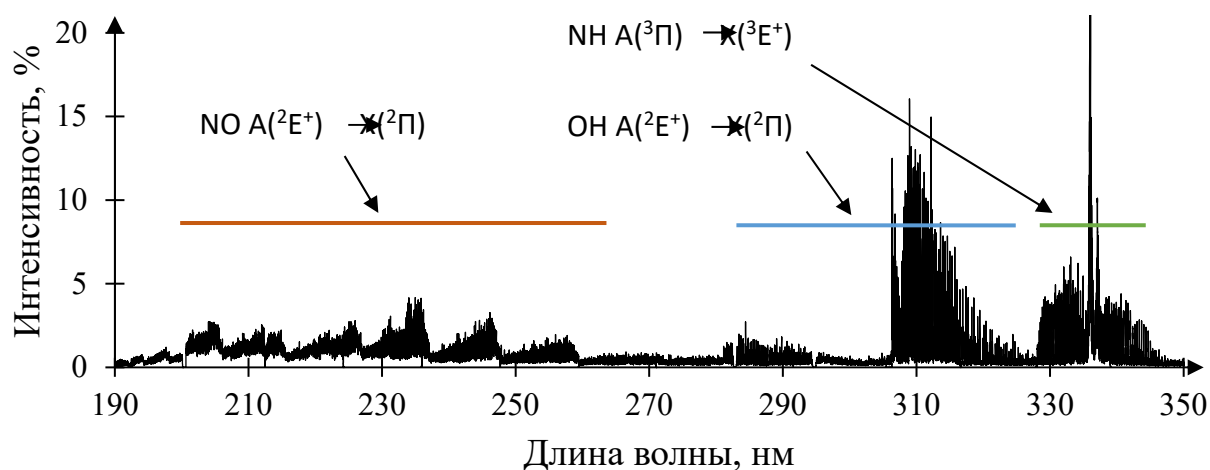


Рис. 2. Спектр МП в области 190–350 нм с молекулярными полосами NO (190–250 нм), OH (305–320 нм), NH (320–335 нм)

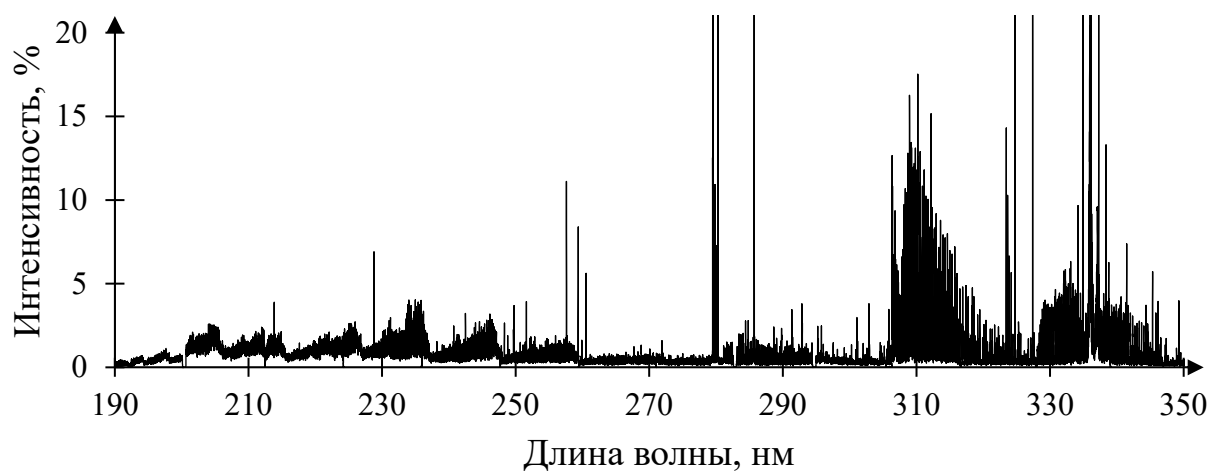


Рис. 3. Спектр МП в области от 190 до 350 нм, полученный при введении в плазму многоэлементного раствора МЭС 1+2

На рис. 5 для примера представлены два фрагмента спектра анализируемого раствора смеси МЭС-1 и МЭС-2 в области аналитических линий Ti и V, расположенных на фоне молекулярных полос OH, фрагмент спектра пустой пробы с полосами OH и результат их вычитания, в результате которого указанные линии становятся свободны от наложений и позволяют измерить их интенсивность.

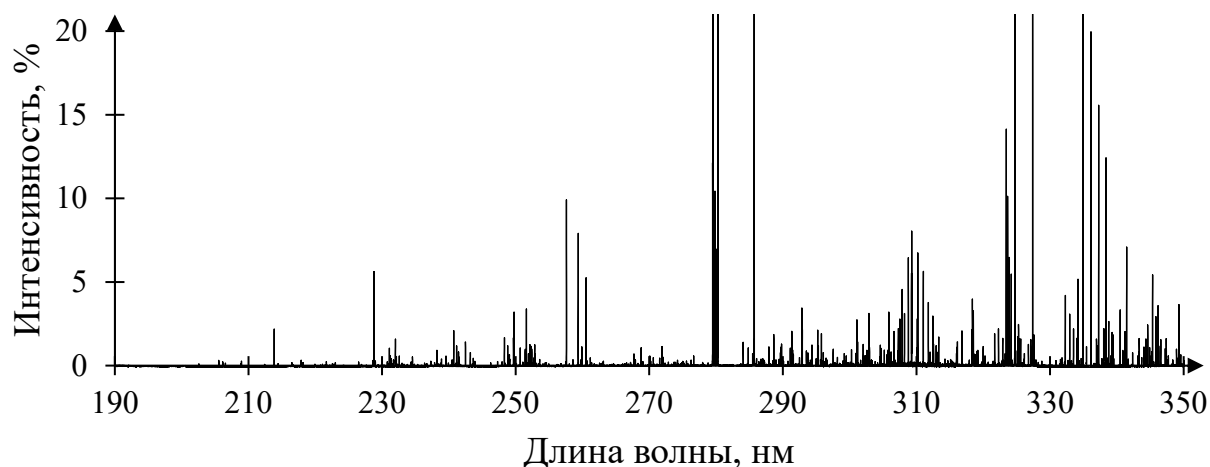


Рис. 4. Спектр МЭС-1 и МЭС-2 в области от 190 до 350 нм, полученный в результате вычитания спектра пустой пробы из спектра пробы

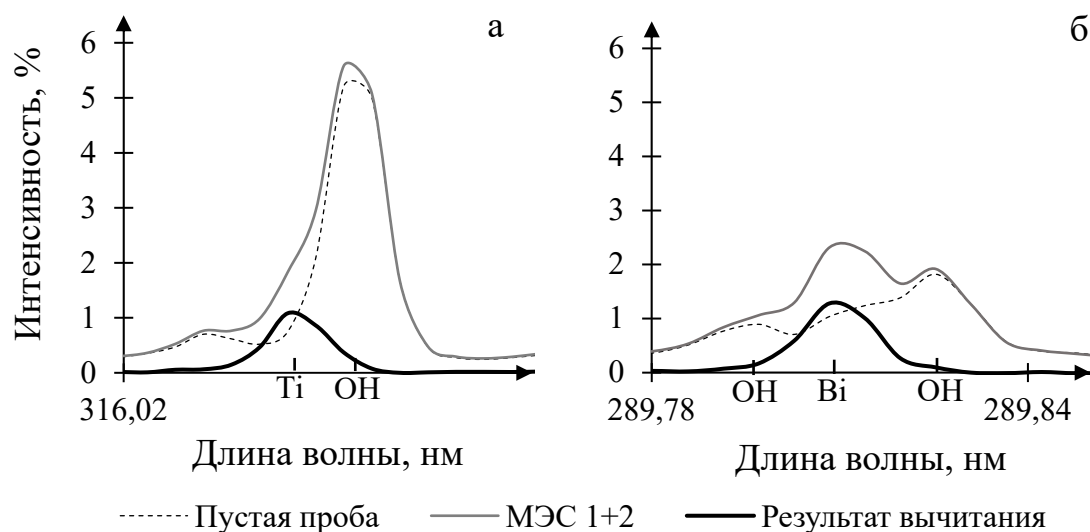


Рис. 5. Спектральные линии Ti – а) и Bi – б) до и после операции вычитания спектра пустой пробы из спектра МЭС-1 и МЭС-2

Результаты и обсуждение

Изменение интенсивности спектральной линии при варьировании параметров источника возбуждения МП зависит от энергии возбуждения уровня [8], поскольку изменение этих параметров влияет, прежде всего, на температуру плазмы [9]. Исходя из этого, на практике часто спектральные линии с близкими энергиями возбуждения объединяют в группы (табл. 1).

Объединение спектральных линий в группы
по суммарной энергии возбуждения.

Спектральная линия, нм		Энергия возбуждения, эВ	Энергия ионизации, эВ	Суммарная энергия, эВ
I	Cd 214.44 (II)	5,78	8,99	14,77
	Fe 259.84 (II)	4,77	7,90	12,67
	Mn 260.56 (II)	4,76	7,43	12,19
	Ti 308.80 (II)	4,01	6,83	10,84
	Ca 317.93 (II)	3,90	6,11	10,01
II	Zn 213.86 (I)	5,80	-	5,80
	Cd 228.80 (I)	5,42	-	5,42
	B 249.77 (I)	4,96	-	4,96
	Mg 277.98 (I)	4,46	-	4,46
	Ga 294.36 (I)	4,21	-	4,21
III	Al 308.22 (I)	4,02	-	4,02
	V 318.39 (I)	3,89	-	3,89
	Cu 327.40 (I)	3,79	-	3,79
	Ni 341.48 (I)	3,63	-	3,63
	Co 345.35 (I)	3,59	-	3,59

Первая группа включает ионные линии с энергиями возбуждения от 10 до 15 эВ. Вторая группы – атомные линии с энергиями от 4 до 6 эВ. Спектральные линии с энергиями менее 4 эВ объединены в третью группу. Линии с энергиями от 6 до 10 эВ не вошли в таблицу, поскольку спектральный диапазон, включающий спектральные линии с этими энергиями (менее 190 нм и более 350 нм), в настоящей работе не регистрировался.

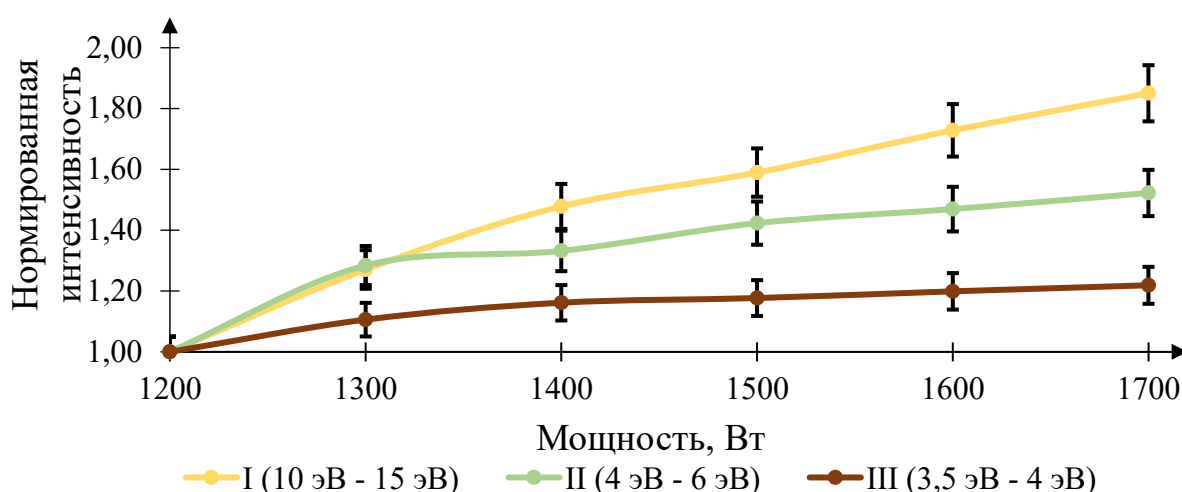


Рис. 6. Зависимость средней арифметической величины интенсивности спектральных линии групп I – III от мощности, подводимой к МП

Известно, что увеличение подводимой к МП мощности приводит к увеличению энергии электронов в плазме, что, в свою очередь, приводит к увеличению интенсивности спектральных линий [10]. Для МП интенсивность линий растет при увеличении мощности от 1200 до 1700 Вт, не зависимо от их энергии возбуждения (см. рис. 6). Увеличение мощности более 1700 Вт привело бы, вероятно, к дальнейшему росту интенсивности линий, однако, верхняя граница мощности ограничена используемым магнетроном и источником питания [11]. Максимум интенсивности спектральных линий для всех трех групп линий достигается при мощности 1700 Вт.

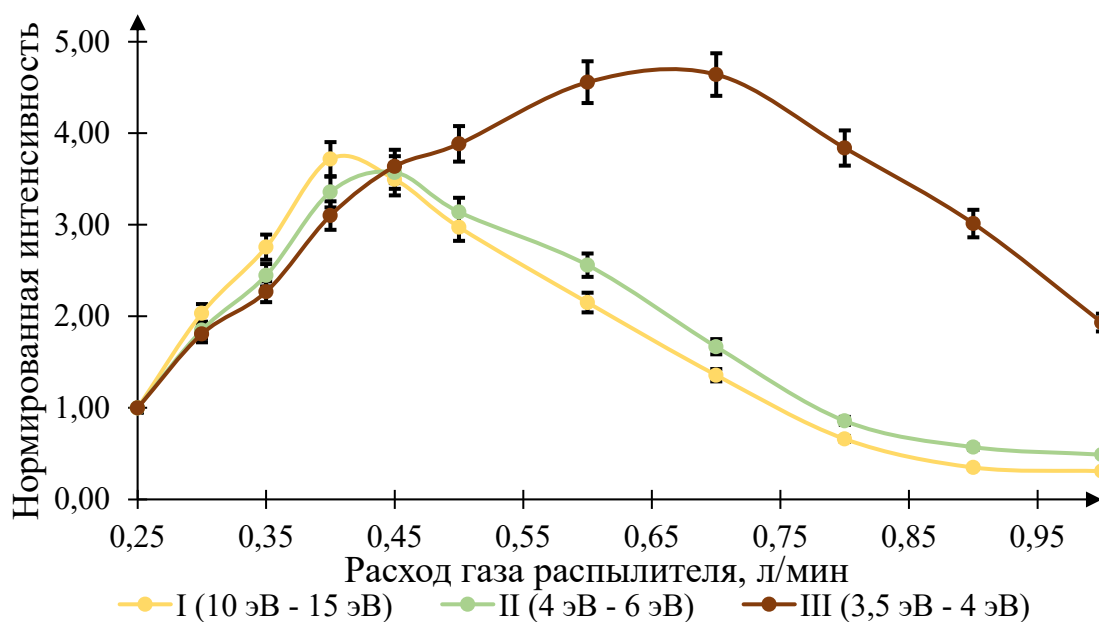


Рис. 7. Зависимость средней арифметической величины интенсивности спектральных линии групп I – III от расхода газа распылителя

Увеличение расхода газа распылителя приводит к уменьшению времени пребывания атомов анализируемого вещества в плазме, вследствие чего атомы не успевают поглотить достаточное количество энергии и интенсивность линий с высокими энергиями возбуждения падает [12–13]. Интенсивность спектральных линий с низкими энергиями возбуждения, наоборот, возрастает (рис. 7). Для каждой группы линий существует расход газа распылителя, при котором интенсивность линий достигает своего максимального значения. Так, первая и вторая группы линий имеют максимум интенсивности при расходе газа 0,4 л/мин, а третья группа – при 0,6 л/мин.

Для исследования влияния параметров спектрометра с МП «Гранд-СВЧ» проводился расчет ПО [7] при следующих мощностях и расходах газа: 1200 Вт и 0,4 л/мин, 1200 Вт и 0,6 л/мин, 1700 Вт и 0,4 л/мин.

$$ПО = 3\sigma \frac{C}{I_L - I_\phi}, \quad (1)$$

где σ – стандартное отклонение измеренных спектров, C – концентрация элемента в растворе, I_L – интенсивность спектральной линии, I_ϕ – интенсивность фона плазмы.

Таблица 2

ПО элементов (мкг/л) спектрометра «Гранд-СВЧ» при мощности и расходе газа: 1200 Вт и 0.4 л/мин, 1200 Вт и 0.6 л/мин, 1700 Вт и 0.4 л/мин и Agilent MP-AES 4100.

Элемент/длина волны, нм	Энергия возбуждения, эВ	1200 Вт, 0.4 л/мин	1200 Вт, 0.6 л/мин	1700 Вт, 0.4 л/мин	Agilent MP-AES 4100 [14]
Fe 259.93 (371.99)	12,67	4,41	6,12	1,94	1,60
Zn 213.85	5,80	5,66	6,91	2,84	3,20
Cd 228.80	5,42	1,39	1,54	1,28	1,40
B 249.77	4,96	1,10	1,54	0,55	0,60
Mn 257.61 (403.08)	4,81	0,60	0,78	0,38	0,25
Cr 267.72 (425.43)	4,63	0,68	0,89	0,36	0,50
Mg 279.55 (383.23)	4,43	0,17	0,21	0,10	0,12
Al 309.27 (396.15)	4,01	1,60	1,08	0,94	1,30
V 309.31 (437.92)	4,01	0,91	1,14	0,49	0,20
Cu 324.75	3,79	0,83	0,51	0,48	0,60
Ni 341.47	3,63	3,31	2,06	2,69	1,30
Co 345.35 (350.23)	3,59	5,58	3,25	2,97	-

ПО спектрометра с МП «Гранд-СВЧ», рассчитанные для ряда элементов, сопоставимы с ПО спектрометра Agilent MP-AES 4100 (табл. 2). В работе [14] длины волн спектральных линий некоторых элементов, по которым проводился расчет ПО, не соответствует длинам волн используемым в настоящей работе. Длины волн из работы [14] приведены в скобках рядом с элементом в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что увеличение мощности с 1200 Вт до 1700 Вт приводит к снижению ПО элементов в 1,5–2 раза вне зависимости от энергий возбуждения спектральных линий. Это свидетельствует о том, что увеличение мощности приводит к большему росту интенсивности спектральных линий по сравнению с интенсивностью фона плазмы. ПО для линий с высокими энергиями возбуждения имеют минимальные значения при расходе газа 0,4 л/мин. Увеличение расхода газа до 0,6 л/мин приводит к увеличению ПО линий с энергиями от 4 до 15 эВ до 2 раз. Для линий с энергиями менее 4 эВ наблюдается снижение ПО при оптимальном расходе (0,6 л/мин) относительно стандартного (0,4 л/мин) в 2 раз.

Таким образом, используя подводимую к МП мощность 1700 Вт и расходы газа распылителя 0,4 л/мин – для линий с энергиями от 4 до 15 эВ и 0,6 л/мин – с энергиями менее 4 эВ, можно снизить ПО элементов в 1,5–4 раза.

Заключение

Исследование влияния таких параметров как подводимая к МП мощность и расход газа распылителя на интенсивность спектральных линий показали, что максимальное значение интенсивности линий с энергиями возбуждения в диапазоне от 3,5 до 15 эВ достигается при мощности 1700 Вт. Максимум интенсивностей для линий с энергиями от 4 до 15 эВ достигается при расходе 0,4 л/мин, а для линий с энергиями менее 4 эВ – при расходе 0,6 л/мин.

Использование оптимальных параметров при определении химических элементов приводит к снижению их ПО в 1,5–4 раза. Использование подводимой к МП мощности 1700 Вт, приводит к снижению ПО в 1,5–2 раза по сравнению с мощностью в 1200 Вт, а расхода газа распылителя 0,6 л/мин для линий с энергиями возбуждения 3,5–4 эВ в 2 раза. ПО элементов со спектральными линиями с высокими энергиями возбуждения имеют минимальные значения при расходе газа распылителя 0,4 л/мин.

В дальнейшем планируются работы по снижению ПО разработанного оптического спектрометра с МП путем использования различных методов введения пробы в плазму, в частности, с помощью ультразвукового распылителя.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 9. С. 999.
2. О.В. Пелипасов и др. Спектрометр с микроволновой плазмой «ГРАНД-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23. – № 1. – С. 1–11.
3. MP-AES Systems [Электронный ресурс] URL: <https://www.agilent.com/en/products/mp-aes/mp-aes-systems> (дата обращения: 27.02.2020).
4. Hammer M. R. A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma // Spectrochim. Acta Part B. – 2008. – Vol. 63. – P. 456 – 464.
5. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Зарубин И. А. Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83. – С. 15–20.
6. Бабин С.А., Селюнин Д.О., Лабусов В.А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85. – № 1(II). – С. 96–102.
7. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. – М. : ВИНТИ, 1990. – 251 с.
8. Charles H. et al. Experimental transition probabilities for spectral lines of seventy elements // NBS Monograph. – 1962.
9. Boumans P. W. J. M. Modification and optimization of a 50 MHz inductively coupled argon plasma with special reference to analyses using organic solvents // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. – 1982. – Vol. 37. – P. 97–126.
10. Aghaei M. Optimization of operating parameters for inductively coupled plasma mass spectrometry: A computational study // Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. – 2012. – Vol. 76. – P. 56–64.
11. Универсальный генератор «Везувий-3» [Электронный ресурс] URL: http://www.vmk.ru/product/istochnik_vozbuzhdeniya_spektra/vezuviy.html (дата обращения: 27.02.2020)

12. Kovacs B. et al. Studies on parameters of inductively coupled plasma spectrometer // Commun. Soil Sci. Plant Anal. – 1998 . – Vol. 29. – P. 2035–2054
13. Aghaei M. Occurrence of gas flow rotational motion inside the ICP torch: A computational and experimental study // J. Anal. At. Spectrom. 2014. – Vol. 29. – P. 249–261.
14. Башилов А. В., Рогова О. Б. Атомно-эмиссионная спектроскопия микроволновой плазмы: позиционирование, возможности, достоинства и ограничения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014 . – Т. 85. – № 5. – С. 23–28.

© О. В. Комин, О. В. Пелипасов, 2020