

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЛЬНОГО СПОСОБА НАБЛЮДЕНИЯ ИСТОЧНИКА ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ НА ОСНОВЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЫ

Олег Владимирович Пелипасов

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

Олег Владимирович Комин

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

В статье приводятся результаты исследования радиального способа наблюдения источника возбуждения спектров на основе микроволновой плазмы (МП). Использование комбинации трех-щелевой горелки и продольного магнитного СВЧ поля для формирования МП, позволяет получить осесимметричную форму плазмы, аналогичную факелу индуктивно-связанной плазмы (ИСП). Визуальное сходство МП и ИСП подтверждает существования в плазме различных аналитических зон, как по высоте (при радиальном обзоре), так и по радиусу (при аксиальном обзоре), вызванных различием температур и плотностей электронов в наблюдаемых зонах. Использование радиального способа наблюдения МП позволяет увеличить отношение интенсивностей спектральных линий к фону МП для некоторых элементов и снизить достигаемые при аксиальном способе наблюдения пределы обнаружения, особенно при анализе высокоминерализованных образцов с общей минерализацией более 1 % масс. Другим важным преимуществом радиального способа наблюдения МП по сравнению с аксиальным, является расширение диапазона линейности градуировочного графика.

Ключевые слова: микроволновая плазма, СВЧ резонатор, радиальный обзор, ИСП, спектр.

RESEARCH OF RADIAL VIEW OF SPECTRUM EXCITATION SOURCE BASED ON MICROWAVE PLASMA

Oleg V. Pelipasov

Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 1, Prospect Akademik Koptyug St., Novosibirsk, 630090, Russia, Engineer; LLC "VMK-Optoelektronika", 1, Prospect Akademik Koptyug St., Novosibirsk, 630090, Russia, phone: (383)330-22-52, e-mail: pelipasov@gmail.com

Oleg V. Komin

Novosibirsk State Technical University, 20, Prospect K. Marx St., Novosibirsk, 630073, Russia, Student; Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 1, Prospect Akademik Koptyug St., Novosibirsk, 630090, Russia, phone: (383)330-22-52, e-mail: kominoleg97@mail.ru

The results of the research of the radial method of observation of the spectrum excitation source based on microwave plasma (MP) are presented in the article. Using of a combination of a three-slot torch and a longitudinal magnetic microwave field for the formation of MP makes it possible to obtain an axisymmetric plasma shape similar to ICP flame. The visual similarity of the MP and ICP confirms the existence of various analytical zones in plasma, both in height (with a radial

view) and radius (with an axial view) caused by differences in temperature and electron density in the observed zones. Using of the radial method of MP observation makes it possible to increase the ratio of the intensities of the spectral lines to MP background for some elements and to reduce the detection limits achieved with the axial method of observation, especially when analyzing highly mineralized samples with a total mineralization of more than 1 % wt. Another important advantage of the radial method of MP observation in comparison with the axial is the increase of the linearity range of the calibration curve.

Key words: microwave plasma, microwave resonator, radial view, ICP, spectrum.

Введение

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой является хорошо известным и распространенным методом многоэлементного анализа. Таким он стал благодаря широкому внедрению в оптические спектральные приборы систем регистрации спектров на основе многоэлементных твердотельных детекторов, компьютерной техники с программами обработки спектров, а также современных программируемых источников возбуждения спектров. Метод широко используют для контроля технологических процессов и готовой продукции в металлургии, машиностроении, геологии, экологии, медицине, атомной промышленности и других областях. Благодаря возможности создания недорогих и технологичных источников микроволновой плазмы (МП) с помощью СВЧ (2,5 ГГц) резонаторов и за счет использования азота в качестве плазмообразующего газа, который современные генераторы азота позволяют получать из воздуха, в настоящее время стали доступны недорогие оптические атомно-эмиссионные спектрометры с МП [1–4], способные решать широкий спектр аналитических задач [5, 6].

Известно, что использование аксиального (осевого) способа наблюдения плазмы (обзора) позволяет повысить чувствительность благодаря увеличению проецируемой на входную щель спектрометра области излучения атомов [7]. Наряду с повышением чувствительности существуют некоторые недостатки использования аксиального обзора, связанные со спектральными наложениями и матричными влияниями [8, 9]. Для многокомпонентных образцов с различным содержанием как основных, так и примесных элементов наилучшим вариантом остается использование радиального (бокового) обзора [10]. Современные ИСП спектрометры поддерживают использование как аксиального, так и (или) радиального обзора плазмы [11]. Радиальный обзор, как правило, выбирают при анализе образцов с высокой (> 1 %) общей минерализацией, когда эмиссия фона плазмы не позволяет определять требуемые концентрации примесных элементов, например в задаче анализа меди [12] или цинка [13]. Анализ проб с минерализацией > 2 % в общем случае приводит к появлению нестабильности МП [14] и, в частности, может привести к повреждению плазменной горелки [15]. Используемый в данной работе источник возбуждения спектров на основе микроволновой плазмы [1] позволяет анализировать пробы с минерализацией до 10 %.

Целью данной работы является исследование радиального способа наблюдения источника возбуждения спектров на основе МП при анализе проб с общей минерализацией более 1 %.

Методы и материалы

В работе использовался разработанный СВЧ резонатор с волной H_{011} , в котором формируется осесимметричная тороидальная МП (рис. 1) [1]. Для создания и поддержания МП использовали стандартную горелку от ИСП спектрометра ML175005 (Meinhard, США) с внутренним диаметром инжектора 1,8 мм, а для создания и введения аэрозоля пробы – двухпроходную распылительную камеру 20-809-0285HE (Glass Expansion, США) и концентрический распылитель OneNeb 2010126900 (Agilent, США).

Для исследования возможностей радиального способа наблюдения были использованы следующие параметры: мощность СВЧ – 1200 Вт, расход внешнего газа горелки – 12 л/мин, расход промежуточного газа горелки – 0,35 л/мин, расход газа распылителя – 0,45 л/мин. Излучение горизонтально ориентированной МП фокусировалось на входную щель спектрометра «Гранд» [16] с помощью ахромата с $f = 110$ мм с проекцией изображения 1 : 1 при аксиальном и радиальном обзоре. Смена обзора производилась путем переориентирования СВЧ резонатора вместе с горелкой относительно оптической оси спектрометра. Спектрометр «Гранд» имеет разрешение 10 пм в области 190–350 нм. Одновременная регистрация всего спектра осуществлялась многоканальным фотодетектором [17] с базовой экспозицией от 10 мс и выше, а также временем интегрирования одного спектра – 10 секунд.

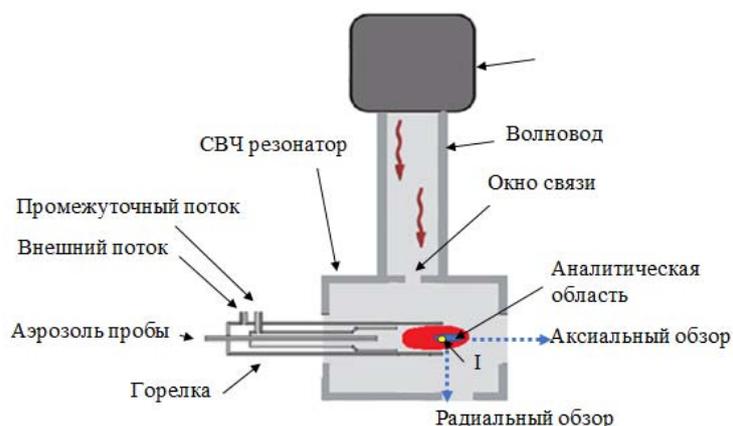


Рис. 1. Схема экспериментальной установки [1]

В экспериментах использовался многоэлементный раствор МЭС-1 и -2, поставляемый компанией НПО «Скат» (г. Новосибирск), и раствор Na с концентрацией от 1 000 до 100 000 мг/л (0,1–10 масс. %). Растворы МЭС разбавляли деионизированной водой с удельным сопротивлением 18 МОм·см до концентрации 2 мг/л.

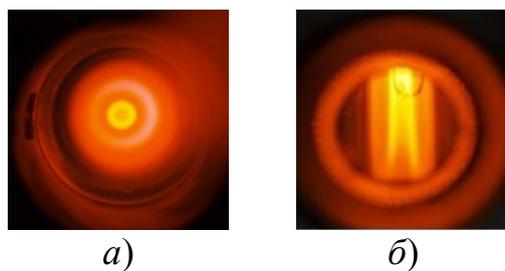


Рис. 2. Внешний вид МП при аксиальном (а) и радиальном (б) способах наблюдения плазмы при анализе Na

Использование комбинации трехщелевой горелки и продольного магнитного СВЧ поля для формирования МП позволяет получить осесимметричную форму плазмы (рис. 2 а, б), аналогичную факелу ИСП [18]. Визуальное сходство МП и ИСП подтверждает существование в плазме различных аналитических зон, как по высоте (при радиальном обзоре), так и по радиусу (при аксиальном обзоре), вызванных различием температур и плотностей электронов в наблюдаемых зонах. Таким образом, использование как радиального, так и аксиального способа наблюдения МП, позволит (по аналогии с ИСП) улучшить аналитические возможности разработанного источника возбуждения спектра.

Результаты и обсуждение

В случае неоднородной оптически тонкой плазмы [19], к которой относится и данная МП, в наблюдаемую интенсивность вносят вклад различные слои, каждый из которых имеет свою излучательную способность и свою толщину, обусловленную различием состава, температуры и плотности электронов в МП. В МП излучение фона представляет собой высоко структурированные молекулярные полосы молекул NO (190–250 нм), OH (305–320 нм), NH (320–335 нм) различной интенсивности [20].

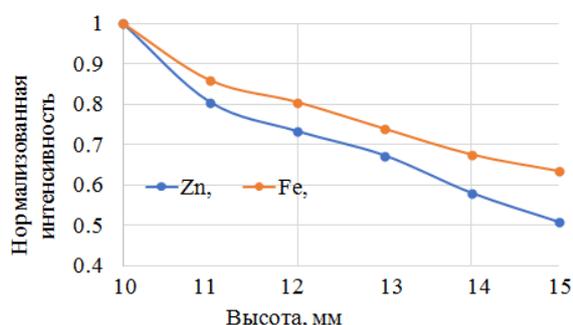


Рис. 3. Зависимость нормализованной интенсивности линий Zn 213.85 нм и Fe 302.10 нм от высоты наблюдения относительно торца горелки

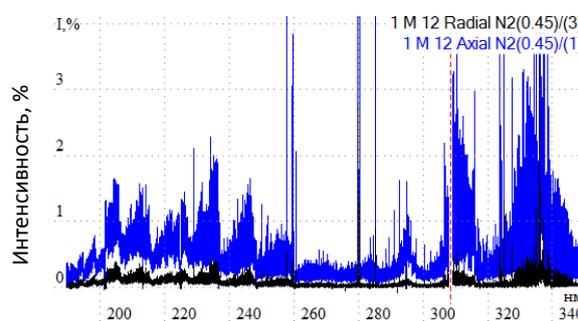


Рис. 41. Спектры многоэлементного раствора с концентрацией 2 мг/л в области 190–350 нм при использовании радиального обзора (черный цвет, высота наблюдения – 10 мм) и аксиального обзора (синий цвет)

Максимальная интенсивность спектральных линий элементов при использовании радиального обзора (рис. 3) наблюдается в точке – I (рис. 1), расположенной на расстоянии около 10 мм от торца горелки. Вероятно, уменьшение высоты обзора может привести к увеличению интенсивностей спектральных линий из-за приближения к зоне нагрева МП СВЧ полем, однако, ниже 10 мм она ограничивается конструкцией СВЧ резонатора.

Интенсивность спектральных линий элементов при использовании аксиального способа наблюдения выше примерно в 10 раз по сравнению с радиальным, что совпадает с результатами, получаемыми в спектрометрах с ИСП [21, 22]. На рис. 5 приведены спектры многоэлементного раствора с концентрацией элементов 2 мг/л в области 190–350 нм при использовании радиального (высота наблюдения –10 мм) и аксиального способа наблюдения, полученные при использовании базовой экспозиции детектора 100 мс.

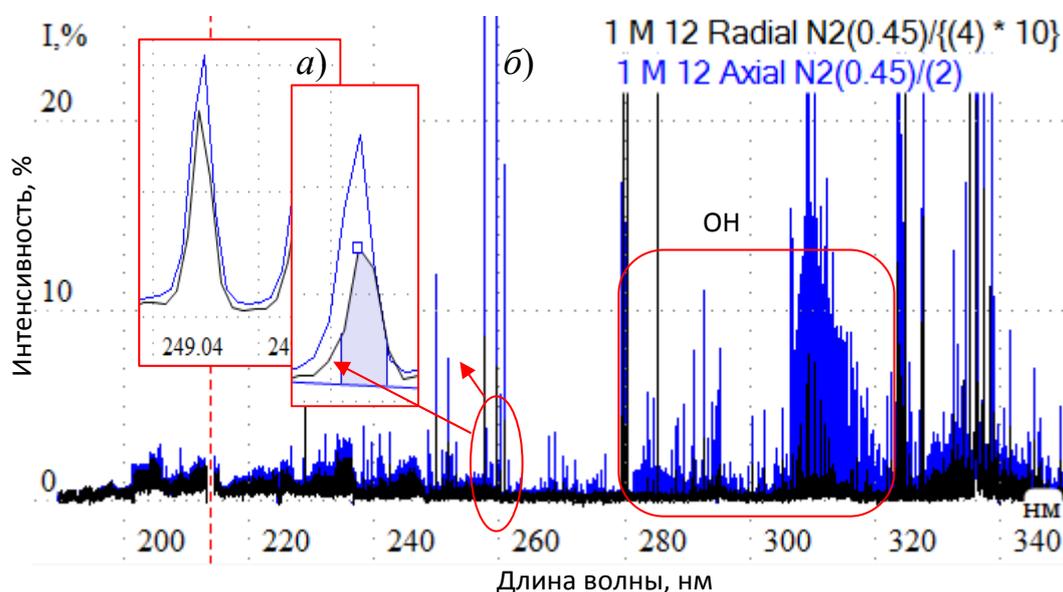


Рис. 5. Спектр многоэлементного раствора с концентрацией 2 мг/л в области 190–350 нм при использовании радиального обзора (черный цвет) и аксиального обзора (синий цвет):

увеличенные фрагменты: *а)* атомных линий; *б)* ионных линий

Для сравнения отношения интенсивностей спектральных линий и молекулярных полос (рис. 5), полученных при аксиальном и радиальном наблюдении, спектр радиального обзора измерялся с базовой экспозицией детектора 1 000 мс. При этом интенсивность атомных линий элементов практически одинакова для обоих способов наблюдения (рис. 5, *а*), тогда как для ионных линий (рис. 5, *б*) интенсивности различаются примерно в два раза. Такое распределение свидетельствует о том, что область наблюдения при радиальном обзоре смещена в более холодную зону МП. Важным отличием является также существенное снижение интенсивности молекулярной полосы ОН в области 280–320 нм.

Снижение интенсивности молекулярных полос и увеличение отношения интенсивности спектральных линий к интенсивности молекулярных полос, в конечном счете, может привести к снижению пределов обнаружения.

Сравнение отношения интенсивности спектральной линии I_l к фону плазмы под линией I_b приведено в таблице.

Отношение интенсивности спектральной линии – I_l к фону МП– I_b при использовании радиального и аксиального обзора

| Радиальный обзор | | | Аксиальный обзор | | |
|------------------|----------------|-----------|------------------|----------------|-----------|
| Элемент | λ , нм | I_l/I_b | Элемент | λ , нм | I_l/I_b |
| Al (I) | 309.27 | 2.5 | Al (I) | 309.27 | 1.68 |
| B (I) | 249.77 | 2.62 | B (I) | 249.77 | 2.72 |
| Cd (I) | 228.80 | 2.74 | Cd (I) | 228.80 | 2.78 |
| Co (I) | 345.35 | 2.29 | Co (I) | 345.35 | 1.97 |
| Cr (II) | 283.56 | 1.53 | Cr (II) | 283.56 | 3.16 |
| Cu (I) | 324.75 | 26.5 | Cu (II) | 324.75 | 14.2 |
| Fe (II) | 259.93 | 1.61 | Fe (II) | 259.93 | 1.94 |
| Ga (I) | 294.36 | 0.333 | Ga (I) | 294.36 | 0.392 |
| In (I) | 325.60 | 1.2 | In (I) | 325.60 | 0.451 |
| Mg (II) | 279.55 | 30.5 | Mg (II) | 279.55 | 43.4 |
| Mg (I) | 285.21 | 14 | Mg (I) | 285.21 | 19.3 |
| Mn (II) | 257.61 | 6.56 | Mn (II) | 257.61 | 9.52 |
| Mn (I) | 279.82 | 4.07 | Mn (I) | 279.82 | 4.79 |
| Ni (I) | 341.47 | 4.2 | Ni (I) | 341.47 | 4.35 |
| Si (I) | 288.15 | 1.86 | Si (I) | 288.15 | 1.23 |
| Ti (II) | 334.94 | 9.95 | Ti (II) | 334.94 | 8.31 |
| V (II) | 309.31 | 2.43 | V (II) | 309.31 | 1.76 |
| Zn (I) | 213.85 | 2.16 | Zn (I) | 213.85 | 1.16 |

Анализ показывает, что использование радиального способа наблюдения МП приводит к увеличению I_l/I_b , например, для Cu (I) 324.75 нм и Zn (I) 213.85 нм практически в 2 раза. С другой стороны, для ионных линий отношение I_l/I_b , как правило, выше при использовании аксиального обзора. Следовательно, комбинация аксиального и радиального обзора МП при анализе реальных образцов должна снизить пределы обнаружения и расширить возможности метода МП-АЭС.

Одним из важных преимуществ радиального способа наблюдения, отмечаемого авторами в работе [21], является расширение диапазона линейности градуировочного графика. Как было упомянуто выше, источники МП имеют ограничение общей минерализации 1–2 масс. %. Отличием разработанного источника МП, как было упомянуто выше, является возможность анализа проб с минерализацией до 10 масс. %. Известно, что увеличение концентрации элемента приводит к появлению в МП эффектов самопоглощения спектральных линий [23], что фактически определяет верхнюю границу количественного оп-

ределения при использовании одной спектральной линии элемента. Возможность использования более «слабой» линии (меньшей интенсивности) часто при анализе ограничивается отсутствием других спектральных линий, спектральными наложениями основы или спектральным разрешением спектрометра.

Для примера приведем градуировочный график Na 330.29 в диапазоне концентраций от 0,1 до 10 % масс., полученный с помощью аксиального (рис. 6, а) и радиального (рис. 6, б) обзоров МП.

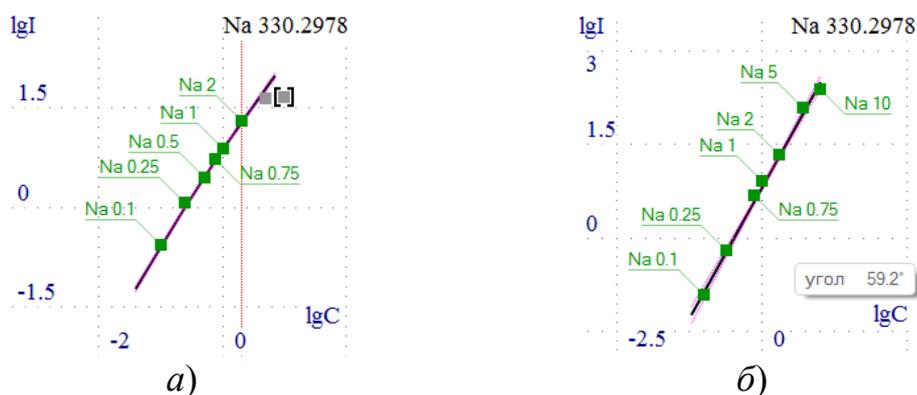


Рис. 6. Градуировочный график Na в диапазоне концентраций от 0,1 до 10 масс. %, зарегистрированный при аксиальном (а) и радиальном (б) способе наблюдения

При увеличении содержания Na выше 2 % масс. при аксиальном способе наблюдения проявляется эффект самопоглощения спектральной линии, тогда как при 10 % масс. при радиальном способе наблюдения этот эффект отсутствует. Стоит также отметить, что следов солевых отложений на горелке при распылении концентрированного раствора натрия не наблюдается, также как и появления нестабильности МП.

Заключение

Использование радиального способа наблюдения разработанного источника МП позволяет расширить возможности использования метода МП-АЭС. Увеличение отношения интенсивностей спектральных линий и фона МП для некоторых элементов позволяет снизить достигаемые при аксиальном способе наблюдения пределы обнаружения, особенно при анализе высокоминерализованных образцов с общей минерализацией более 1 % масс. Другим важным преимуществом радиального способа наблюдения является расширение диапазона линейности градуировочного графика. Таким образом, для улучшения пределов обнаружения метода МП-АЭС необходимо использование как аксиального, так и радиального обзора МП.

В дальнейшем планируется изменение конструкции СВЧ резонатора для расширения области наблюдения МП при использовании радиального обзора и проведение исследования матричных влияний при таком способе наблюдения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Спектрометр с микроволновой плазмой «ГРАНД-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа / О. В. Пелипасов [и др.] // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 1. – С. 1–11.
2. 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: At. Spectrosc. – 2008. – Vol. 63, № 4. – С. 456–464.
3. New inductively coupled plasma for atomic spectrometry: The microwave-sustained, inductively coupled, atmospheric-pressure plasma (MICAP) / Schwartz A. J. [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. – 2016. – Vol. 31, № 2. – С. 440–449.
4. Microwave-driven inductively coupled plasmas for analytical spectroscopy / Giersz J. [et al.] // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. Elsevier B.V, 2018. – Vol. 147, № 2017. – С. 51–58.
5. Microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES). Agilent Technologies. Application Handbook [Электронный ресурс]. – URL: http://cn.agilent.com/cs/library/applications/5991-7282EN_MP-AES-eBook.pdf (дата обращения: 12.03.2019).
6. Хеттипатирана Т., Мельник М. И. Определение содержания тяжелых и токсичных металлов в почвах с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с микроволновой плазмой // Чтения памяти Владимира Яковлевича Леванидова. – 2014. – С. 728–733.
7. Tatro M. E. Optical Emission Inductively Coupled Plasma in Environmental Analysis. Encycl. Anal. Chem. – UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2016. – P. 1–13.
8. Dean J. R. Practical inductively coupled plasma spectroscopy. – John Wiley & Sons, 2005. – 210 p.
9. Boss C. B., Fredeen K. J. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry – 3rd Edition. – Perkin Elmer, 2004. – 116 p.
10. Ohls K., Bogdain B. History of inductively coupled plasma atomic emission spectral analysis: From the beginning up to its coupling with mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. Royal Society of Chemistry. – 2016. – Vol. 31, № 1. – С. 22–31.
11. Todoli J. L., Mermet J. M. Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry. – Elsevier, 2008. – 300 с.
12. ГОСТ Р 55685-2013. Медь черновая. Методы анализа. – М. : Стандартинформ, 2014. – 61 с.
13. ГОСТ 17261-2008. Цинк. Методы атомно-эмиссионного спектрального анализа. – М. : Стандартинформ, 2016. – 19 с.
14. Башилов А. В. Спектральные методы элементного анализа после минерализации проб Состояние и тенденции // Лаборатория и производство. – 2018. – № 2. – С. 100–112.
15. ANCHEM. Станет ли микроволновая плазма “убийцей” пламенной ААС? [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.anchem.ru/FORUM/read.asp?id=13744&recordnum=50> (дата обращения: 12.03.2019).
16. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Зарубин И. А. Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83, № 1 (II). – С. 15–20.
17. 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.
18. Пелипасов О. В., Комин О. В. Определение температуры азотной микроволновой плазмы атмосферного давления, образованной в резонаторах с модой H₁₀ и H₀₁₁ // Интерэкспо

ГЕО-Сибирь. XIV Междунар. науч. конгр. : Междунар. науч. конф. «СибОптика-2018» : сб. материалов в 2 т. (Новосибирск, 23–27 апреля 2018 г.). – Новосибирск : СГУГиТ, 2018. Т. 2. – С. 158–166.

19. Лохте-Хольтгревен В. Методы исследования плазмы. Спектроскопия, лазеры, зонды. Перевод с англ. под ред. С. Ю. Лукьянова. – М. : Мир, 1971. – 550 с.

20. Fundamental studies of an atmospheric-pressure microwave plasma sustained in nitrogen for atomic emission spectrometry / Chalyavi N. [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. – 2017. – Vol. 32, № 10. – P. 1988–2002.

21. Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations / Silva F. V. [et al.] // Spectrochim. Acta – Part B: At. Spectrosc. – 2002. – Vol. 57, № 12. – С. 1905–1913.

22. Trevizan L. C., Nóbrega J. A. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axially viewed configuration: an overview of applications // J. Braz. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 18, № 4. – С. 678–690.

23. Thompson M., Walsh J. N. Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. – Boston, MA: Springer US, 1989. – 327 p.

© О. В. Пелипасов, О. В. Комин, 2019