

ВЛИЯНИЕ 1% НА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ АТОМОВ ПРОБЫ В АЗОТНОЙ МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЕ ПРИ АКСИАЛЬНОМ И РАДИАЛЬНОМ СПОСОБЕ НАБЛЮДЕНИЯ

Олег Владимирович Комин

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

Исследовано влияние 1% Na при аксиальном и радиальном способе наблюдения микроволновой плазмы на аналитические характеристики оптического спектрометра «Гранд-СВЧ». Присутствие в анализируемой пробе 1% Na приводит к снижению интенсивностей спектральных линий с энергиями 6 – 14 эВ при аксиальном способе наблюдения в 8 – 50 раз, а при радиальном в 2,5 – 8 раз в зависимости от области наблюдения. Интенсивность линий с энергиями 1,6 – 6 эВ возрастает при аксиальном обзоре до 20 раз, а при радиальном в 4 – 6 раз. В присутствии Na снижается отношение интенсивностей Mg (II) 280 нм и Mg (I) 285 нм на 2 порядка при обоих способах наблюдения, температура на периферии плазмы при аксиальном обзоре снижается на 1300 К, а температура на нижней границе плазмы при радиальном обзоре – на 2300 К. Определены способ и область обзора для проведения анализа 25-ти химических элементов с минимальными матричными влияниями Na, и оценена эффективность использования рекомендуемых областей.

Ключевые слова: азотная микроволновая плазма, матричный эффект, натрий, спектр

EFFECT OF 1% NA ON THE INTENSITY DISTRIBUTION OF THE SAMPLE ATOMS IN NITROGEN MICROWAVE PLASMA WITH AXIAL AND RADIAL OBSERVATION

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, Akademik Koptyug Prospekt, 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; LLC “VMK-Optoelektronika”, 1, Akademik Koptyug Prospekt, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: pelipasov@gmail.com

The effect of 1% Na with axial and radial observation of microwave plasma on the analytical characteristics of the optical spectrometer “Grand-Microwave” is investigated. The presence of 1% Na in the analyzed sample leads to a decrease in the intensities of spectral lines with energies of 6 – 14 eV with the axial observation method by 8 – 50 times, and with the radial method by 2,5 – 8 times, depending on the observation area. The intensity of lines with energies of 1.6 – 6 eV increases by up to 20 times in the axial view, and by 4 to 6 times in the radial view. In the presence of Na, the ratio

of the intensities of Mg (II) 280 nm and Mg (I) 285 nm decreases by 2 orders of magnitude for both observation methods, the temperature at the periphery of the axial view of the plasma decreases by 1300 K, and the temperature at the lower boundary of the radial view decreases by 2300 K. The method and scope of the review for the analysis of 25 chemical elements with minimal matrix influences Na and the efficiency of using the recommended areas was evaluated.

Keywords: nitrogen microwave plasma, matrix effect, sodium, spectrum

Введение

Известно, что в атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) состав и концентрация матрицы пробы влияет на результаты анализа [1]. Высокое содержание (>1%) матричных элементов, являющихся основным компонентом пробы, влияет на интенсивность анализируемых спектральных линий (т.н. матричное влияние), поскольку меняются условия возбуждения аналитов [2]. К элементам, существенно влияющим на параметры плазмы, относят группу легкоионизируемых элементов: К ($E_{ion}= 4,34$ эВ), Na ($E_{ion}= 5,14$ эВ), Ca ($E_{ion}= 6,11$ эВ) и др.

Для снижения матричных влияний в ИСП используются различные методы, включающие разбавление анализируемой пробы, использование образцов сравнения, содержащих тот же матричный элемент, что и анализируемая проба, и др. [2, 3]. К простым методам снижения матричных влияний, не требующим дополнительной пробоподготовки, относят подбор области аксиального или радиального способа наблюдения [3].

Некоторые из перечисленных методов успешно применялись не только в ИСП спектрометрах, но и в спектрометрах с микроволновой плазмой (МП) ввиду схожести формы и строения ИСП и МП [4]. К таким спектрометрам можно отнести оптический спектрометр «Гранд-СВЧ», разработанный в нашей лаборатории.

Первые исследования матричных влияний в спектрометре «Гранд-СВЧ» проводились только при аксиальном способе наблюдения плазмы [5]. В ходе модернизации конструкции этого спектрометра был реализован радиальный способ наблюдения плазмы с возможностью выбора определенной области наблюдения – высоты, что позволило провести дополнительное изучение матричных эффектов, а также исследовать методы их снижения.

Целью данной работы является изучение влияния Na с содержанием в пробе 1% на распределение интенсивностей атомов в азотной микроволновой плазме при аксиальном и радиальном способе наблюдения.

Методы и материалы

В работе использовали многоэлементные растворы МЭС-1 (Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Na, Cr, Zn, Li, K, P) и МЭС-3 (As, Sn, Rb, Pb, Sb, Te, Ba, Be, Ag, Au, Hg, Sr, Se). Содержание Na в качестве матричного элемента проб МЭС-1и МЭС-3 составляло 0 и 1% масс.

Измерения проводились на спектрометре «Гранд-СВЧ», который включает источник возбуждения спектров на основе азотной МП и оптический спектрометр высокого разрешения «Гранд-2» (рис. 1) [6]. Спектрометр имеет разрешение 10 пм в области 190 – 350 нм и 30 пм в области 350 – 780 нм.

Одновременная регистрация спектра в диапазоне 190 – 780 нм с базовой экспозицией 10 мс осуществлялась сборкой 14 линеек фотодетекторов БЛПП-2000 [7]. Время интегрирования одного спектра – 10 секунд.

Для создания и поддержания МП 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»

Для получения спектров использовались следующие рабочие параметры: СВЧ мощность – 1200 Вт, расход внешнего газа горелки – 12 л/мин, расход промежуточного газа горелки – 0,5 л/мин, расход газа распылителя – 0,4 л/мин. В качестве внешнего, промежуточного и газа распылителя использовался технический азот с чистотой 99,6 %.

Оптическая схема аксиального способа наблюдения включает в себя плоское поворотное зеркало и ахроматический конденсор с фокусным расстоянием 83 мм. Для радиального обзора использовали дополнительное зеркало, установленное на верхнем торце резонатора (рис. 2). Область радиального обзора (высота наблюдения) ограничена апертурой зеркала и диафрагмированием светового пучка верхней крышкой резонатора. Нижняя граница области расположена на расстоянии 18,75 мм от торца горелки, а верхняя – на расстоянии 32,5 мм.

Смена аксиального обзора на радиальный, а также выбор области наблюдения проводились поворотным зеркалом.

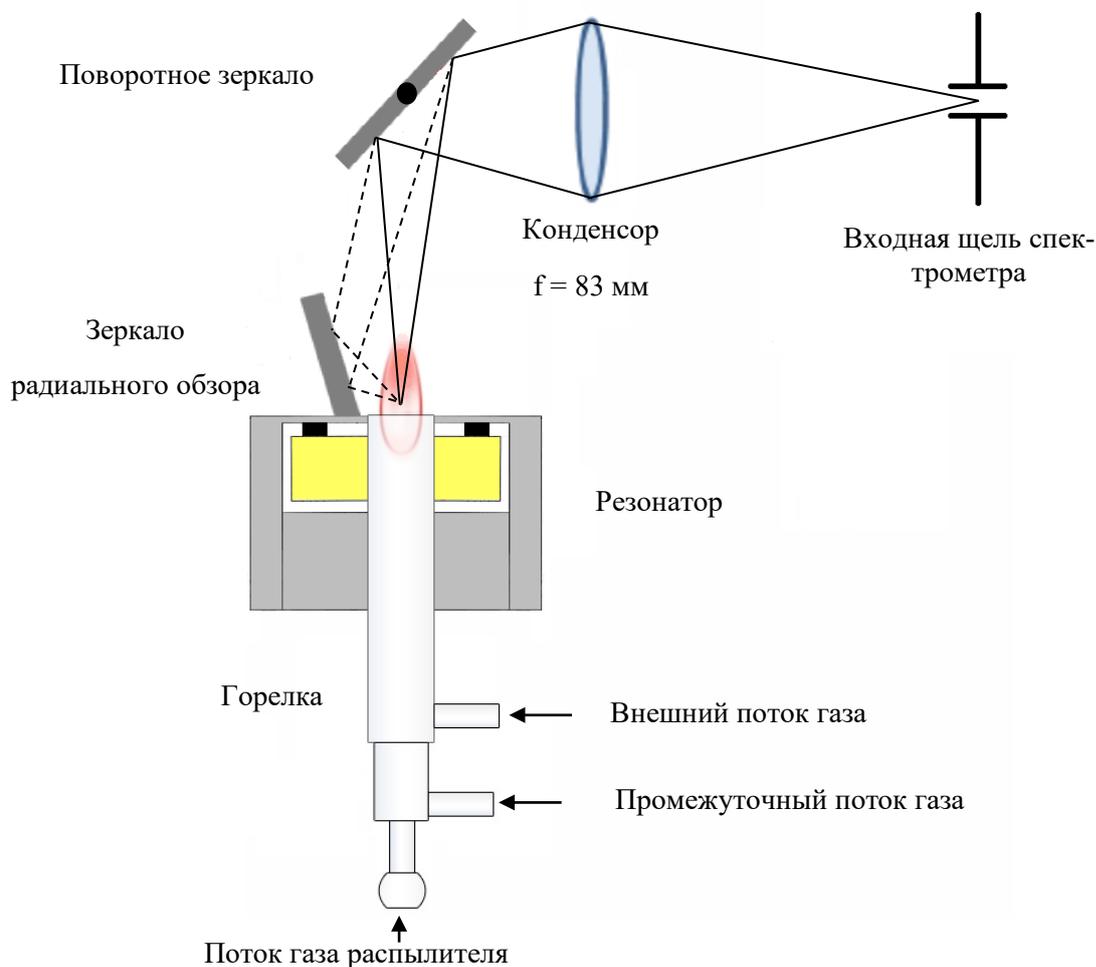


Рис. 2. Схема аксиального и радиального обзора плазмы, состоящая из конденсора, поворотного зеркала и зеркала радиального обзора

На рис. 3 приведены фотографии плазмы при радиальном и аксиальном способе наблюдения. Для защиты оптики, а также снижения фонового излучения, хвост плазмы отсекается воздушным ножом (см. рис 3а). Аксиальное распределение плазмы имеет асимметричный вид (рис. 3б) со смещением в сторону окна связи между волноводом и резонатором.

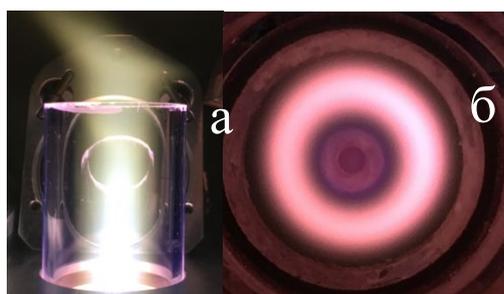


Рис. 3. Радиальный (а) и аксиальный (б) вид МП

Результаты и обсуждение

Характер изменения интенсивности спектральных линий в присутствии Na в пробе зависит от энергии возбуждения спектральной линии [8]. Исходя из этого, все наблюдаемые спектральные линии были разделены на три группы – по сумме энергий ионизации и возбуждения (табл. 1).

Таблица 1

Разделение спектральных линий на группы по суммарной энергии возбуждения

Спектральная линия, нм		Суммарная энергия, эВ	Спектральная линия, нм		Суммарная энергия, эВ
PI	Be (II) 313.10	13,28	III	Mn (I) 279.82	4,43
	Fe (II) 259.93	13,00		Pb (I) 283.30	4,37
	Mn (II) 257.61	12,24		Sn (I) 283.99	4,36
	Mg (II) 280.27	12,06		Sn (I) 286.33	4,33
	Ba (II) 230.42	10,59		Si (I) 288.15	4,30
	Ca (II) 317.93	10,01		Fe (I) 302.06	4,10
	Sr (II) 407.77	8,74		Ag (I) 338.28	3,66
	Ba (II) 493.40	7,76		Al (I) 396.15	3,13
III	Zn (I) 213.85	5,79	III	Mn (I) 403.07	3,07
	Te (I) 214.28	5,78		Pb (I) 405.78	3,05
	Sb (I) 217.58	5,69		Ca (I) 422.67	2,93
	Cd (I) 228.80	5,41		Cr (I) 425.43	2,91
	Sb (I) 231.14	5,36		Sr (I) 481.18	2,57
	Be (I) 234.86	5,28		Cr (I) 520.84	2,38
	As (I) 234.98	5,27		Li (I) 670.79	1,84
	Au (I) 242.79	5,10		K (I) 766.49	1,61

Первая группа включает в себя ионные линии с суммарной энергией возбуждения от 6 до 14 эВ, вторая и третья группы – атомные линии с энергией возбуждения от 3,5 до 6 эВ и от 1,6 до 3,5 эВ соответственно. Под интенсивностью группы линий принят средний арифметический показатель интенсивностей всех линий, входящих в одну группу.

Распределение интенсивностей I и II групп при аксиальном обзоре имеет характерный для осесимметричной плазмы вид, в отличие от III группы (рис. 4а), что, вероятно, связано с несимметричностью полученной МП (рис. 3). Наличие максимума интенсивности объясняется более высокой температурой плазмы на ее периферии вследствие возникновения в плазме скин-эффекта [9]. Интенсивность спектральных линий с увеличением высоты радиального обзора уменьшается: при увеличении высоты с 18,75 до 32,5 мм интенсивность линий падает на 97, 91, 78 % для I, II и III группы соответственно (рис. 4б).

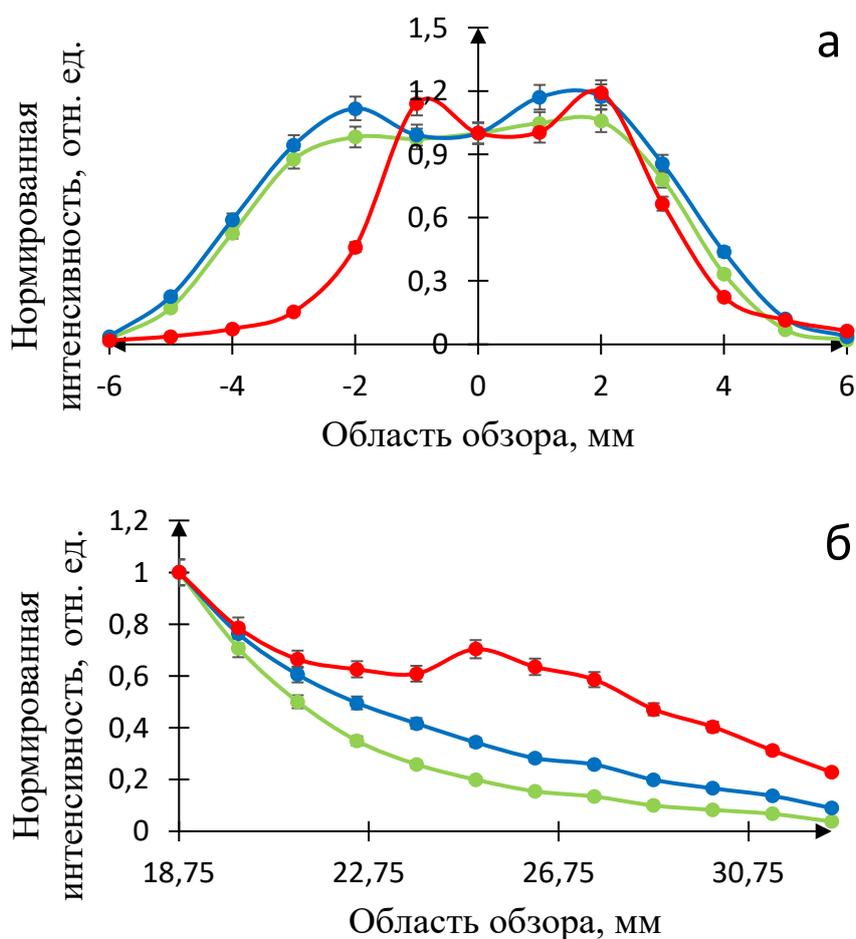


Рис. 4. Распределение нормированной интенсивности спектральных линий I (зеленый), II(синий) и III(красный) группы при аксиальном (а) и радиальном (б) обзорах

Количественное описание матричного влияния проводилось при помощи отношения интенсивности линии в присутствии и в отсутствии Na. Интенсивности линий в присутствии Na могут или снижаться, или усиливаться (рис. 5). Так, интенсивность высокоэнергетических линий (I группа) снижается при аксиальном способе наблюдения в 8–50 раз, а при радиальном наблюдении в 2,5 – 8 раз в зависимости от области наблюдения. Интенсивность низкоэнергетических линий (II и III группы), наоборот, возрастает при аксиальном способе наблюдения до 20 раз, а при радиальном – в 4 – 6 раз.

Для понимания полученных результатов были определены параметры плазмы, к которым относятся: отношение интенсивностей ионной линии Mg (II) 280,27 нм и атомарной линии Mg (I) 285,21 нм (т.н. устойчивость плазмы [10]) и температура.

Устойчивость плазмы при аксиальном способе наблюдения изменяется в диапазоне от 0,7 до 1,8, а при радиальном – от 1 до 2,5, в зависимости от области наблюдения (рис. 6 слева). Добавление 1% Na снижает устойчивость на два по-

рядка при обоих способах наблюдения (рис. 6 справа), при этом интенсивность Mg (II) 280,27 нм снижается, а интенсивность Mg (I) 285,21 нм увеличивается.

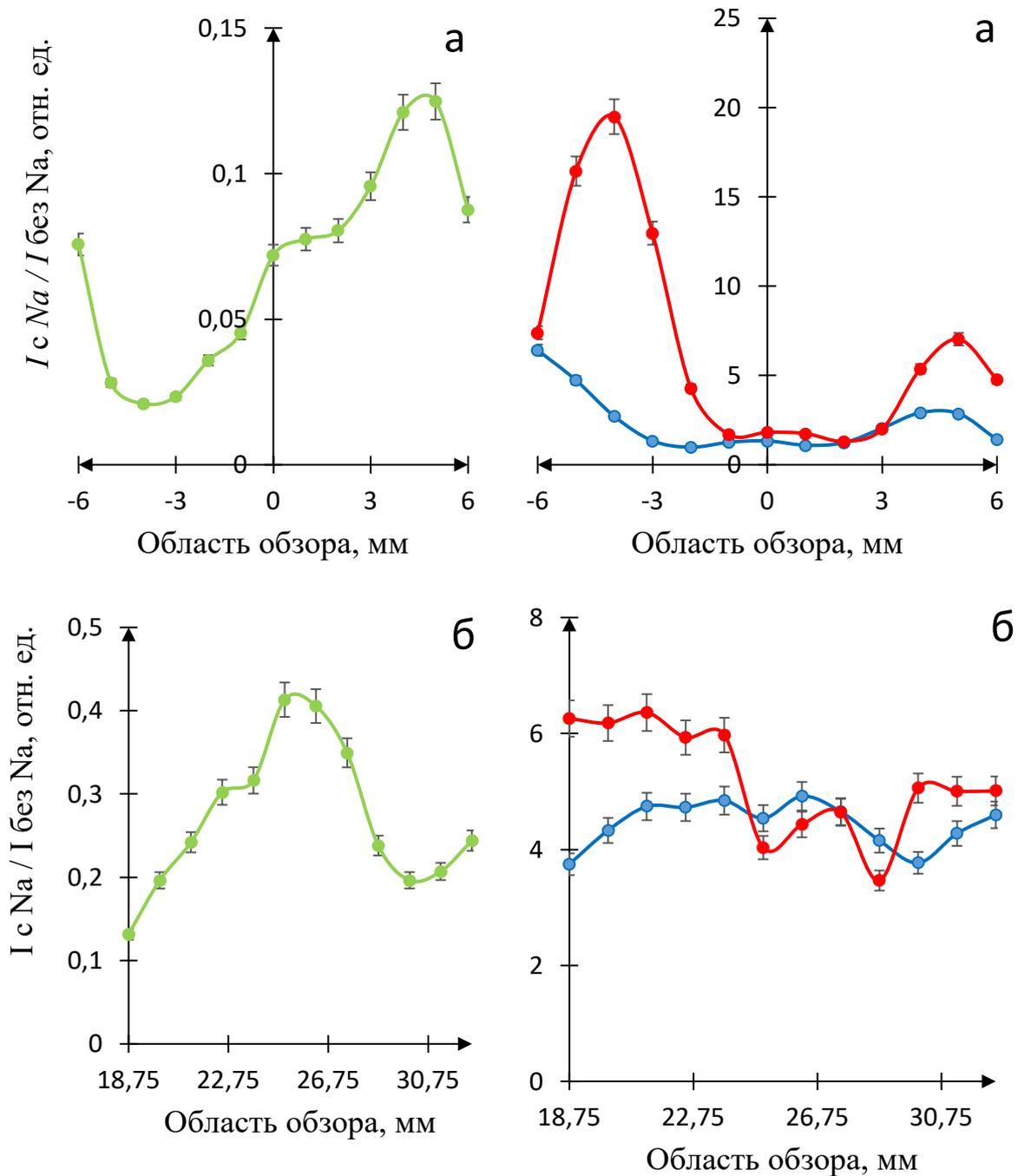


Рис. 5. Зависимости отношения $\frac{I_{c Na}}{I_{без Na}}$ от области аксиального (а) и радиального (б) обзоров для спектральных линий I (зеленый), II (синий) и III (красный) группы

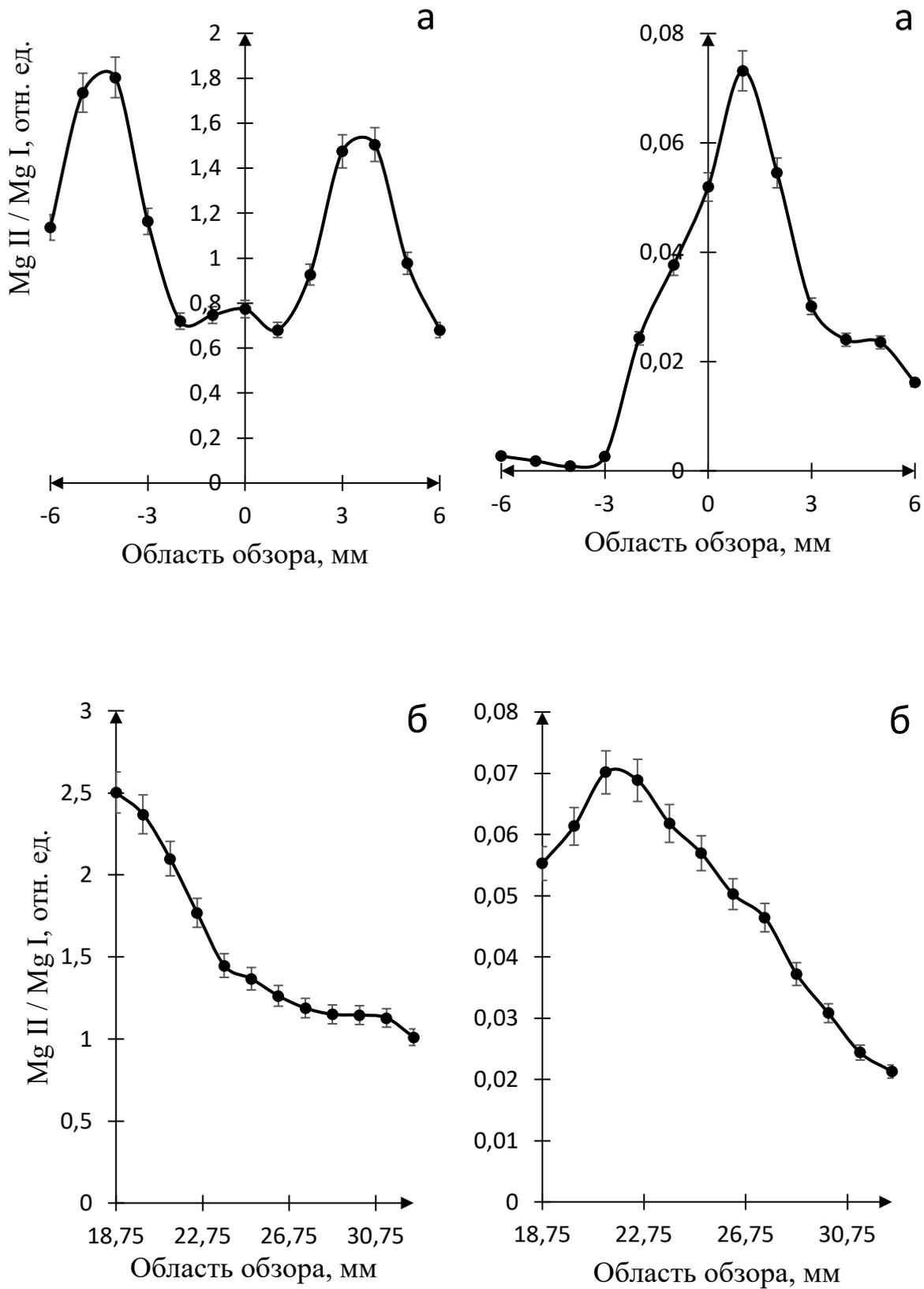


Рис. 6. Зависимости устойчивости плазмы от области аксиального (а) и радиального (б) обзоров без Na (слева) и с 1% Na (справа)

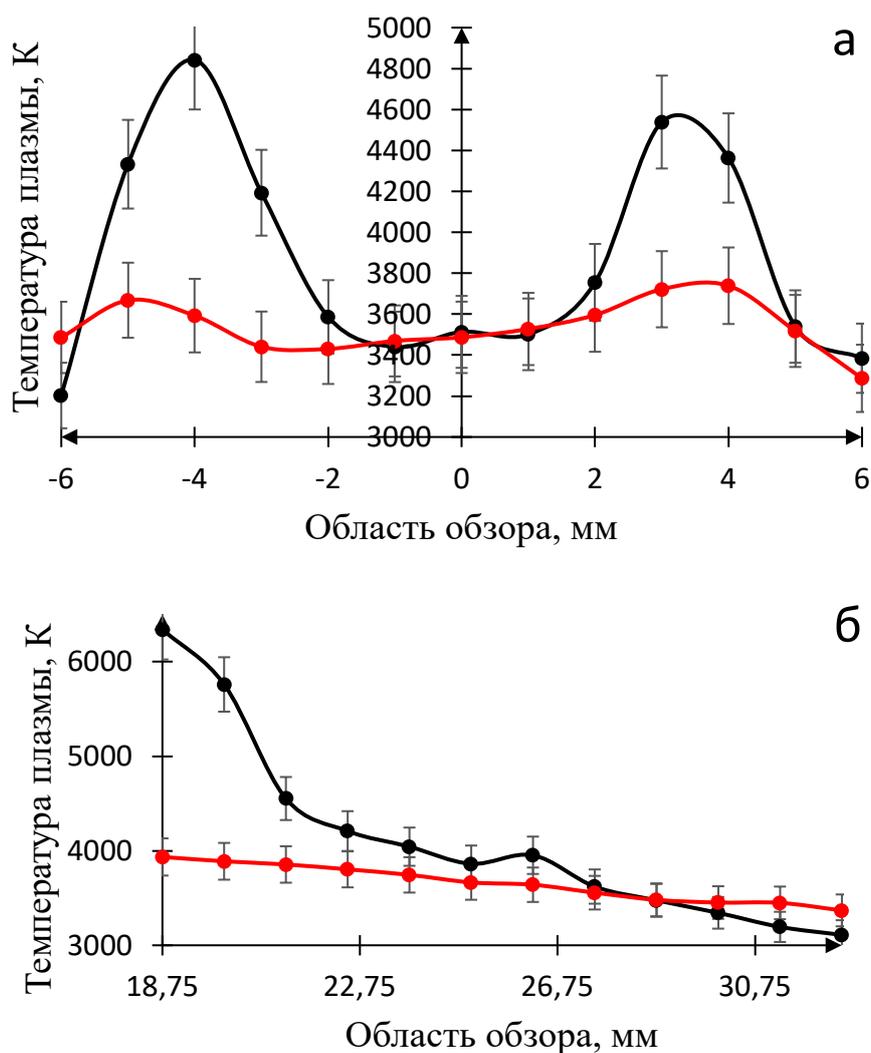


Рис. 7. Зависимость температуры плазмы от области аксиального (а) и радиального (б) обзоров без добавления Na (черный) и с добавлением Na (красный)

Температура МП рассчитывалась методом определения температуры плазмы по интенсивностям линий вращательной полосы молекулы ОН (А-Х) [11]. Введение Na привело к снижению температуры плазмы на периферии аксиального обзора (в области - 4 и 4 мм) на 1300 К, тогда как в центральной области температура не изменилась и составляла 3500 К (рис. 7а). При радиальном способе наблюдения температура МП с увеличением высоты снижается: в отсутствии Na температура снижается с 6300 до 3100 К, а в присутствии 1% Na – с 4000 до 3300 К (рис. 7б).

Для спектральных линий каждого элемента МЭС-1 и МЭС-3, были выбраны способ и область наблюдения с минимальным влиянием 1% Na. Рекомендуемые области проведения анализа для линий некоторых химических элементов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Области анализа с наименьшим влиянием *Na*, рекомендуемые при анализе химических элементов, входящих в состав МЭС-1 и МЭС-3

Спектральная линия, нм	Область анализа	Спектральная линия, нм	Область анализа	Спектральная линия, нм	Область анализа
Ag (I) 338,28	- 1 мм аксиальный	Cd (I) 228,80	1 мм аксиальный	Pb (I) 283,30	-2 мм аксиальный
Al (I) 396,15	2 мм аксиальный	Cr (I) 425,43	2 мм аксиальный	Pb (I) 405,78	-1 мм аксиальный
As (I) 234,98	1 мм аксиальный	Fe (II) 259,93	25 мм радиальный	Sb (I) 217,58	1 мм аксиальный
Au (I) 242,79	1 мм аксиальный	Fe (I) 302,06	- 2 мм аксиальный	Si (I) 288,15	1 мм аксиальный
Ba (II) 230,42	18,75 мм радиальный	K (I) 766,49	1 мм аксиальный	Sn (I) 283,99	0 мм аксиальный
Ba (II) 493,40	1 мм аксиальный	Li (I) 670,79	0 мм аксиальный	Sn (I) 286,33	0 мм аксиальный
Be (I) 234,86	26,25 мм радиальный	Mg (II) 280,27	25 мм радиальный	Sr (II) 407,77	26,25 мм радиальный
Be (II) 313,10	25 мм радиальный	Mn (II) 257,61	25 мм радиальный	Sr (I) 481,18	2 мм аксиальный
Ca (II) 317,93	25 мм радиальный	Mn (I) 279,82	-2 мм аксиальный	Te (I) 214,28	1 мм аксиальный
Ca (I) 422,67	0 мм аксиальный	Mn (I) 403,07	2 мм аксиальный	Zn (I) 213,85	2 мм аксиальный

Для оценки эффективности использования рекомендуемых областей анализа проведено сравнение матричного влияния в рекомендуемой и стандартной области (рис. 8): центральная область аксиального обзора, нижняя граница радиального обзора. Использование рекомендуемой области, например, для линий Sr (I) приводит к снижению матричного влияния в 2 раза.

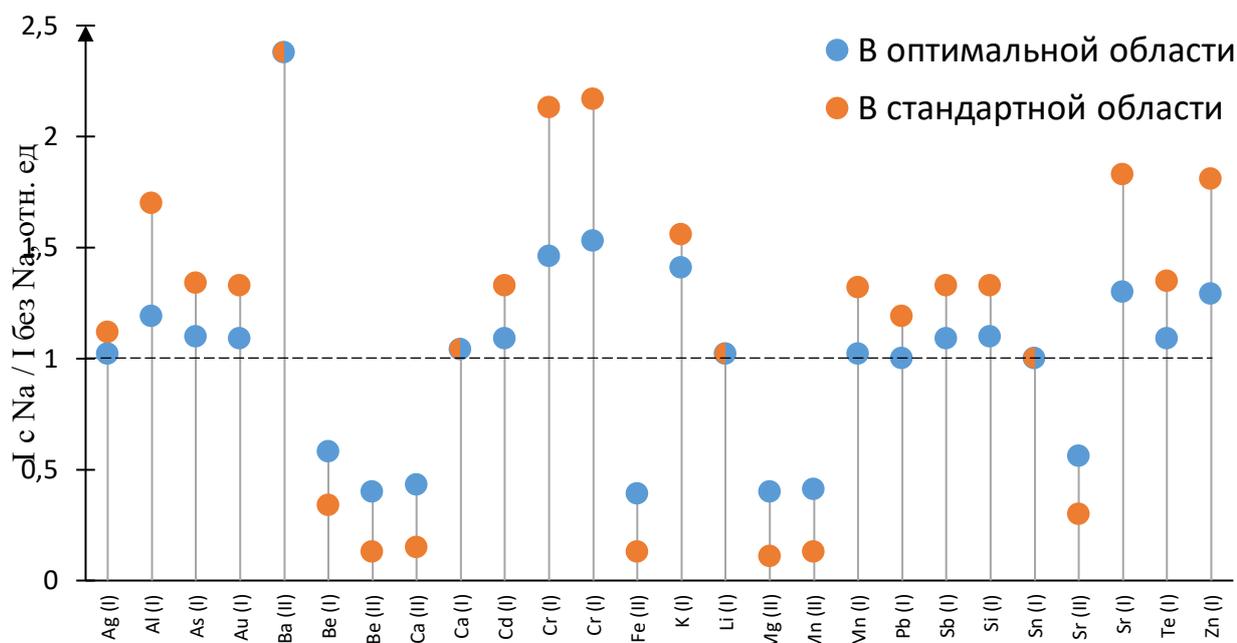


Рис. 8 Матричное влияние 1% Na на линии элементов МЭС-1 и МЭС-3 в рекомендуемой и стандартной областях наблюдения

Заключение

Изучено влияние 1% Na на распределение интенсивностей атомов в азотной МП спектрометра «Гранд-СВЧ» при аксиальном и радиальном способе наблюдения.

Аналитические линии 25-ти химических элементов разделены на группы по сумме энергии возбуждения и ионизации: I группа – 6 – 14 эВ, II группа – 3,5 – 6 эВ, III группа – 1,6 – 3,5 эВ. Интенсивность I группы линий при добавлении Na снижается при аксиальном способе наблюдения в 8 – 50 раз, а при радиальном наблюдении в 2,5 – 8 раз в зависимости от области наблюдения. Интенсивность II и III группы линий возрастает при аксиальном способе наблюдения до 20 раз, а при радиальном – в 4 – 6 раз.

Исследовано влияние Na на параметры плазмы: распределение отношения интенсивностей линий Mg (II) 280,27 нм и Mg (I) 285,21 нм (устойчивость плазмы) и температуры МП. В присутствии Na устойчивость плазмы снижается на 2 порядка при обоих способах наблюдения, температура на периферии аксиального обзора плазмы снижается на 1300 К, а температура на нижней границе радиального обзора снижается на 2300 К.

Для спектральных линий каждого из 25-ти химических элементов МЭС-1 и МЭС-3 были выбраны способ и область наблюдения с минимальным влиянием 1% Na, и оценена эффективность использования рекомендуемых областей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чудинов Э. Г. Итоги науки и техники. Аналитическая химия. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. // Итоги науки и техники. Москва. – 1990. – Vol. 2. – P. 3–251.
2. Todolí J. L. et al. Elemental matrix effects in ICP-AES // J. Anal. At. Spectrom. – 2002. – Vol. 17, № 2. – P. 142–169.
3. Dubuisson C., Poussel E., Mermet J.M. Comparison of ionic line-based internal standardization with axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry to compensate for sodium effects on accuracy // J. Anal. At. Spectrom. – 1998. – Vol. 13, № 11. – P. 1265–1269.
4. Zhang Z., Wagatsuma K. Matrix effects of easily ionizable elements and nitric acid in high-power microwave-induced nitrogen plasma atomic emission spectrometry // Spectrochim. Acta – Part B At. Spectrosc. – 2002. – Vol. 57, № 8. – P. 1247–1257.
5. Пелипасов О. В. Исследование и разработка источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов. – 2020, – С. 203.
6. Пелипасов О. В. Спектрометр с микроволновой плазмой «ГРАНД-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа // Аналитика и контроль. – 2019. – Vol. 23. – P. 24–34.
7. Лабусов В. А. Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Vol. 81, № 1. – P. 12–21.
8. 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.
9. Jankowski K. Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry // Cambridge R. Soc. Chem. – 2010. – № 12. – P. 264.
10. Thaler K. M. et al. Preliminary survey of matrix effects in the Microwave-sustained, Inductively Coupled Atmospheric-pressure Plasma (MICAP) // Talanta. Elsevier B.V. – 2018. – Vol. 180, № 4. – December 2017. – P. 25–31.
11. Bruggeman P. Is the rotational temperature of OH (A-X) for discharges in and in contact with liquids a good diagnostic for determining the gas temperature? // Plasma Process. Polym. – 2009. – Vol. 6. – P. 751–762.

© О. В. Комин, О. В. Пелипасов, 2021