

Атомно-эмиссионный спектрометр с азотной микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ»

О. В. Пелипасов¹, В. А. Лабусов, д. т. н.², А. Н. Путьмаков³

УДК 543.07:543.423

Атомно-эмиссионная спектрометрия с микроволновой (2,45 ГГц) плазмой (АЭС-МП) – привлекательный метод для решения аналитических задач элементного анализа растворов, поскольку для его реализации в качестве рабочего газа применяют азот, вырабатываемый генератором из воздуха. Изменение условий возбуждения аналита с помощью варьирования параметров источника возбуждения плазмы стали необходимым набором опций современных оптических спектрометров при разработке новых или адаптации уже существующих методик анализа. Использование микроволновой плазмы тороидальной формы спектрометра «Гранд-СВЧ», стабильной и устойчивой в широком диапазоне рабочих параметров, позволило существенно улучшить характеристики метода АЭС-МП.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ, микроволновая плазма, источник возбуждения спектров, спектрометр, аналитические характеристики

Atomic emission spectrometry with microwave (2.45 GHz) plasma (MP-AES) is an attractive method for the elemental analysis of solutions, because it allows the use of nitrogen produced by a generator from air as a working gas. Changing the analyte excitation conditions by varying the parameters of the plasma excitation source has become a necessary set of options for modern optical spectrometers when developing new or adapting existing analysis methods. The use of microwave plasma of the toroidal shape of the Grand-MP spectrometer, stable over a wide range of operating parameters, made it possible to significantly improve the characteristics of the MP-AES method.

Keywords: atomic emission analysis, microwowave plasma, spectrum excitation source, spectrometer, analytical characteristics

Статья получена 10.03.2020
Принята к публикации 07.04.2020

Плазма широко используется в лабораториях на протяжении уже 60 лет в качестве источника возбуждения для атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии. Аргонная индуктивно связанная плазма (ИСП) наи-

более распространена в элементном анализе растворов, который в сочетании с оптической спектрометрией позволяет достигать пределов обнаружения ниже мкг/л, а в варианте масс-спектрометрии – нг/л. Поскольку индуктивно связанная плазма стабильна и устойчива в довольно широком диапазоне рабочих параметров, в практике лабораторий на стадии разработки новых методик анализа можно изменять условия возбуждения аналита, варьируя характеристики источника и применяя одновременно два способа наблюдения плазмы – аксиальный и радиальный. Такой подход позволяет снижать как пределы обнаружения элементов в 2–6 раз и выбирать

¹ Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, Новосибирск, pelipasov@gmail.com.

² Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, Новосибирск, Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск.

³ Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, Новосибирск. ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск.

спектральные линии без интерференций, так и минимизировать матричные влияния по сравнению с компромиссными (одинаковыми для всех элементов) условиями. Несмотря на популярность спектрометров с индуктивно связанной плазмой аналитические лаборатории испытывают потребность в спектрометрах с альтернативными плазменными источниками, которые уменьшили бы эксплуатационные затраты без потери качества и точности результатов анализа. Для создания микроволновой плазмы используют азот, который современные генераторы азота получают методом безнагревной короткоциклового абсорбции (PSA), поэтому источники азотной микроволновой плазмы атмосферного давления [1, 2] стали привлекательными для решения ряда аналитических задач [3, 4].

Несмотря на довольно большое количество научных разработок источников возбуждения спектров с микроволновой плазмой различных конструкций, широкое практическое распространение в химических лабораториях получил резонатор М. Хаммера, на основе которого выпускаются коммерчески доступные оптические спектрометры серии Agilent MP-AES. Сравнение характеристик этих приборов и спектрометров с индуктивно связанной плазмой выявило следующие недостатки: значительные влияния матрицы на результаты определения элементов из-за меньшего объема и серповидной формы плазмы, а также низкой температуры; узкий линейный диапазон градуировочных графиков (не более 4 порядков); ограничение общей минерализации проб – 1% для моделей серии 4100 и 2–3% для 4200/4210 соответственно, при превышении которой выходит из строя плазменная горелка. Ко всему прочему, спектрометры являются одноканальными и последовательными, что существенно увеличивает время анализа многоэлементных растворов из-за необходимости сканирования множества длин волн.

С целью преодоления этих недостатков и получения близких спектрометрам с индуктивно связанной плазмой аналитических характеристик, разработан атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-СВЧ» (рис. 1) с азотной микроволновой плазмой тороидальной формы (рис. 2), в которой обеспечена полнота протекания процессов испарения, возбуждения и ионизации пробы [5]. Использование плазмы тороидальной формы выгодно по нескольким причинам. Во-первых, аэрозоль пробы беспрепятственно проникает в центральную часть плазмы. Во-вторых, обмен энергией между плазмой и потоком аэрозоля в центральном канале достаточно медленный, поэтому выравнивание температур внешней зоны разряда и центрального канала происходит выше



Рис. 1. Источник возбуждения спектров с микроволновой плазмой спектрометра «Гранд-СВЧ»

области нагрева плазмы СВЧ-полем. В этой зоне яркость ионных линий максимальна, плазма прозрачна для света, интенсивность излучения фона плазмы достаточно слабая. Указанные физические особенности такой плазмы, а также то, что аэрозоль пробы достаточно долго (несколько мс) находится в высокотемпературной зоне, обеспечивают полноту атомизации пробы, большую величину отношения сигнала к фону и ширину линейного диапазона градуировочного графика. Быстродействие спектрометра «Гранд-СВЧ» обусловлено тем, что одновременно параллельно регистрируется спектр во всем рабочем спектральном диапазоне высокочувствительными многоканальными анализаторами эмиссионных спектров МАЭС на основе гибридных сборок линейек фотодетекторов БЛПП-2000 [6].

Одно из преимуществ использования тороидальной формы микроволновой плазмы заключается в пространственном разделении излучения

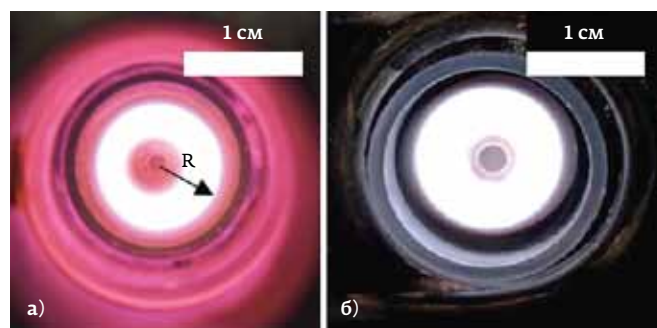


Рис. 2. Микроволновая (а) и индуктивно связанная плазма (б) при аксиальном способе наблюдения

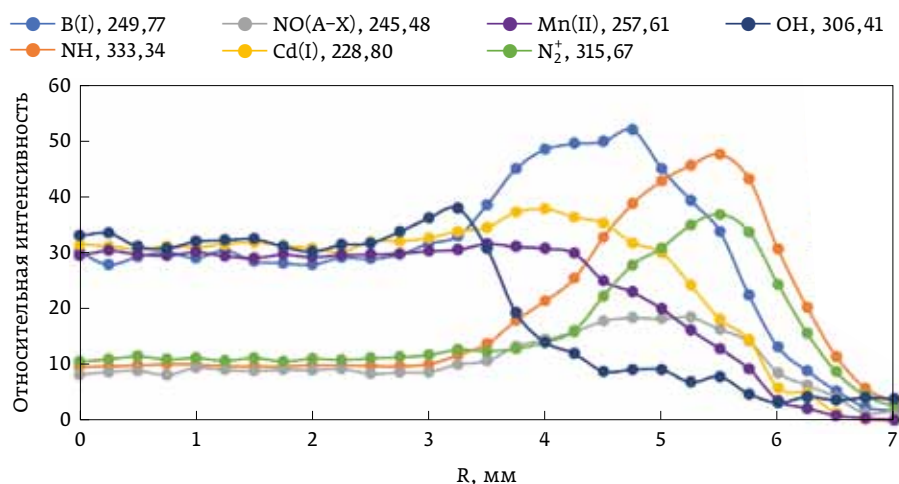


Рис. 3. Распределение интенсивностей вращательных линий молекулярных полос и спектральных линий атомов по радиусу плазмы

плазмообразующего газа и атомов пробы. Фон плазмы представляет собой высокоструктурированные молекулярные полосы различной интенсивности, образованные излучением молекул: NO, OH, NH, N₂⁺, N₂. Путем регистрации спектров излучения отдельных зон (областей) плазмы по ее радиусу (R, см. рис. 2а) определена пространственная структура микроволновой плазмы, в зависимости от подводимой к ней электрической мощности, расходов газа и пробы (рис. 3).

Максимальная интенсивность молекулярных полос NO, NH, N₂⁺ наблюдается на расстоянии около 5–6 мм от центра микроволновой плазмы в области нагрева плазмы СВЧ-полем. Интенсивность спектральных линий атомов, как правило, максимальна в центре плазмы при R=0 мм. Однако для линий с энергией возбуждения более 7 эВ максимум интенсивности наблюдается в приграничной к области

нагрева плазмы СВЧ-полем при R≈4 мм. Исходя из этого, для снижения пределов обнаружения необходимо использовать различные области излучения плазмы, что широко применяется в современных спектрометрах с индуктивно связанной и микроволновой плазмой.

Проведенный анализ влияния рабочих параметров источника возбуждения спектров, к которым относятся: расходы внешнего, промежуточного и газораспылителя, подводимая к микроволновой плазме мощность и скорость подачи пробы, показал, что интенсивность спектральных линий атомов и ионов

пробы связана в наибольшей степени с потоком газа распылителя и подводимой к плазме мощности (см. рис. 4). Полученные экспериментально зависимости интенсивностей спектральных линий от параметров источника возбуждения спектров показывают, что спектральные линии элементов можно объединить в группы, исходя из их энергий возбуждения и ионизации. Для повышения интенсивности атомных или ионных спектральных линий элементов с высокой энергией возбуждения и снижения пределов обнаружения необходимо поддерживать расход газа-распылителя не более 0,45 л/мин, тогда как для линий со средней и низкой энергией возбуждения – не менее 0,6 л/мин (рис. 4а).

Повышение подводимой к плазме мощности с 1200 до 1700 Вт (рис. 4б) приводит к увеличению интенсивности линий с высокой энергией возбуждения в 1,5–2 раза и незначительному изменению интенсивности

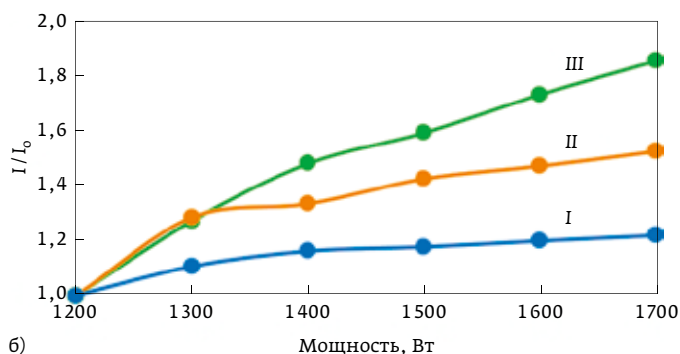
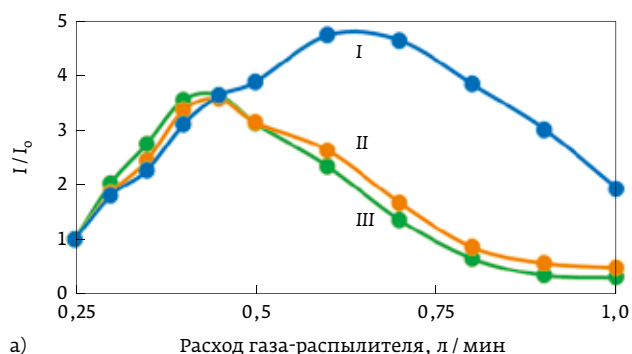


Рис. 4. Зависимость нормированной интенсивности линий для групп элементов с энергией: I – 1–4 эВ, II – 4–10 эВ, III – 10–15 эВ от расхода газа-распылителя (а); от подводимой к плазме мощности (б)

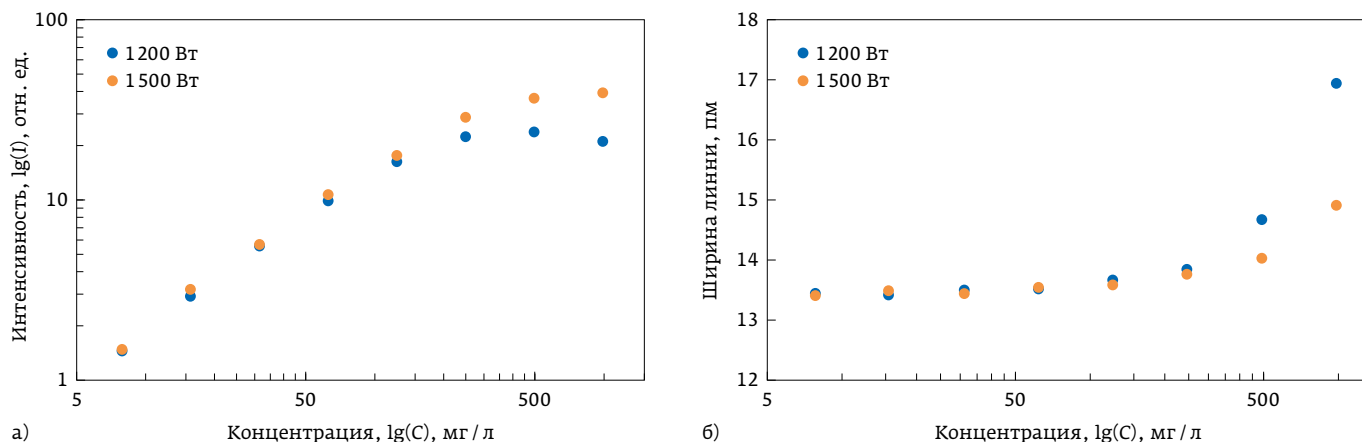


Рис. 5. Градуировочные графики марганца при мощности 1,2 и 1,5 кВт (а), ширина спектральной линии (б)

линий с низкой энергией возбуждения. Увеличение концентрации элемента до десятков или сотен мг/л (для разных элементов этот предел разный) приводит к тому, что интенсивность спектральных линий перестает линейно увеличиваться с ростом концентрации. Для примера на рис. 5а приведен градуировочный график линии марганца с длиной волны 280,10 нм с концентрацией от 7,81 до 1000 мг/л при мощности 1,2 кВт. Видно, что нелинейность («загиб») градуировочного графика начинает проявляться при концентрации элемента выше 125 мг/л и сопровождается уширением спектральной линии (рис. 5б). Такое же поведение наблюдается и в других источниках возбуждения спектров (дуга, искра, индуктивно связанная плазма) и вызвано, как правило, явлением самопоглощения спектральных линий.

Повышение подводимой к плазме мощности приводит к увеличению эффективности процессов атомизации и возбуждения элементов [7]. Как видно из

рис. 5, увеличение подводимой к плазме мощности до 1,5 кВт (см. рис. 5а) приводит к частичному «выпрямлению» градуировочного графика и снижению эффекта самопоглощения спектральной линии (см. рис. 5б). Возможность увеличения подводимой к плазме мощности, в конечном счете, позволяет снизить требования к пробе по общей минерализации и анализировать растворы с минерализацией до 10%. На рис. 6 приведены спектральные линии натрия в области спектра около 330 нм, а также градуировочный график в диапазоне концентраций от 0,1 до 10%, построенный по линии с длиной волны 330,29 нм (при подводимой к плазме мощности 1650 Вт).

Верхняя граница градуировочного графика определяется, в общем случае, максимальной минерализацией пробы, которая для разработанного источника возбуждения составляет 10% мас., в отличие от других аналогов [1, 8]. Одна базовая экспозиция

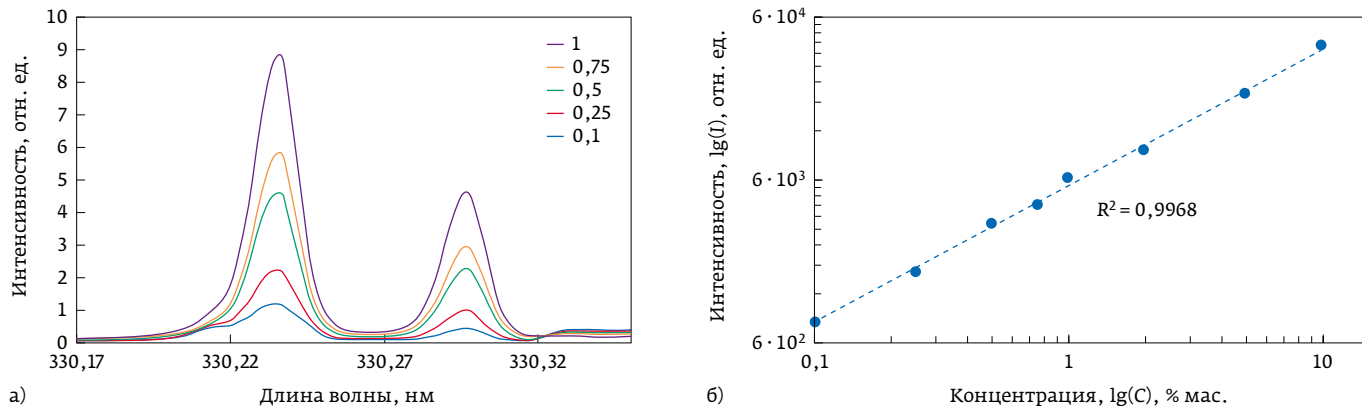


Рис. 6. Спектральные линии Na (I) с длиной волны 330,23 и 330,29 нм (а); градуировочный график в диапазоне от 0,1 до 10%, построенный по линии 330,29 нм (б)

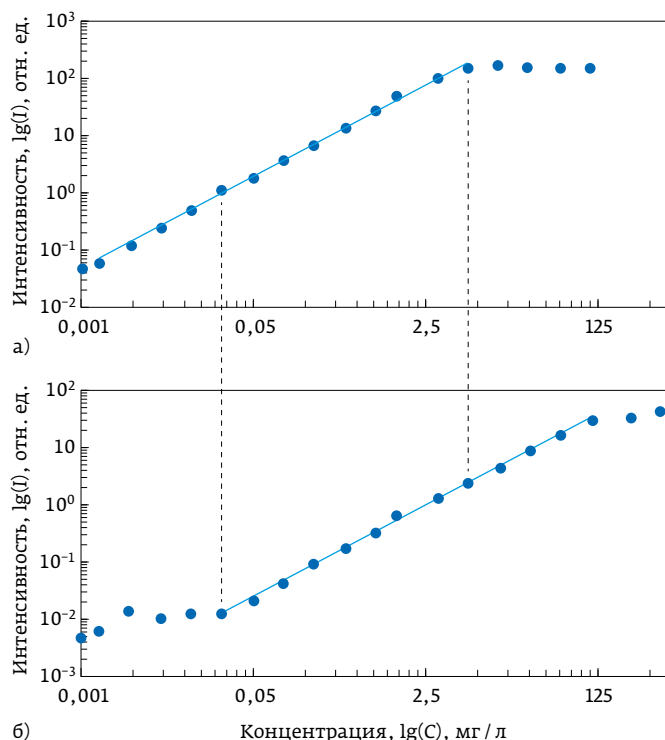


Рис. 7. Градуировочные графики Mg (II) с длиной волны 280,27 нм построены с использованием базовых экспозиций детектора – 200 (а) и 2 (б) мс

детектора позволяет получить градуировочный график, как правило, в диапазоне 3–4 (в зависимости от элемента) порядков величины. При базовой

экспозиции порядка 100 мс можно снижать пределы обнаружения, но регистрация спектральных линий высокой интенсивности невозможна из-за насыщения фотодетекторов (рис. 7а).

С другой стороны, при базовой экспозиции детектора порядка 1 мс можно регистрировать интенсивные спектральные линии, но с высоким пределом обнаружения (см. рис. 7б). В спектрометре «Гранд-СВЧ» реализована схема измерения спектров с двумя значениями базовой экспозиции детектора, за счет чего диапазон линейности градуировочного графика расширен до пяти порядков.

Микроволновая плазма спектрометра «Гранд-СВЧ» сохраняет свою форму и стабильность при изменении подводимой к ней электрической мощности от 900 до 1700 Вт, расхода плазмообразующего газа от 10 до 25 л/мин, промежуточного и распылительного потока газа от 0 до 1 л/мин. Из табл. 1, где приведены для сравнения основные параметры спектрометра в сравнении с Agilent MP-AES 4210 [10], видно преимущество спектрометра «Гранд-СВЧ» по ряду показателей. Во-первых, изменение таких характеристик, как подводимая к плазме мощность и расход газов, влияют на условия возбуждения пробы (температуру плазмы, время нахождения аэрозоля пробы в зоне нагрева плазмы) в широких пределах и позволяют выбрать их оптимальные значения для анализа образцов с различными матрицами. Известно, что снижение потока газа-распылителя до минимальных значений, при которых еще формируется аэрозоль (как правило, 0,4 л/мин для пневматического

Таблица 1. Параметры спектрометров с микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» и Agilent MP-AES 4210

Параметры	«Гранд-СВЧ»	Agilent MP-AES 4210
Мощность СВЧ, Вт	900–1700	1000
Поток азота		
– охлаждающий, л/мин	10–25	Фиксированный – 20
– промежуточный, л/мин	0–1	Фиксированный – 1,5
– распылителя, л/мин	0–1	0,3–1
Обзор плазмы	Аксиальный	Аксиальный
Время стабилизации плазмы до измерений, с	10	15
Время измерения 20 длин волн элементов в одной пробе, с	10	60 (3 с – время интегрирования на одной длине волны элемента)
Регистрация спектра	Параллельно	Последовательно
Спектральный диапазон, нм	190–780	178–780
Спектральное разрешение, нм	0,01 (250 нм)	0,05 (250 нм)
Детектор	CCD1 × 57 344 пикселей	CCD538 × 128 пикселей
Линейный динамический диапазон градуировочного графика, порядков величины	5	4
Максимальная минерализация пробы	10%	2–3%

распылителя) приводит к перераспределению интенсивностей линий: ионные линии растут, атомные снижаются. При увеличении мощности плазмы растет ее температура, что существенно проявляется при анализе концентраций элементов от сотен мг/л и выше, а особенно, при наличии в плазме матрицы легкоионизируемого элемента. Во-вторых, одновременная регистрация спектра во всем рабочем спектральном диапазоне значительно сокращает время анализа пробы. Спектрометр одновременно регистрирует весь спектральный диапазон от 190 до 780 нм, что позволяет параллельно определять до 72 элементов в пробе с концентрациями от единиц мкг/л до десятков г/л. В-третьих, линейный динамический диапазон определения концентрации элементов составляет пять порядков при использовании одной линии, с возможным расширением до семи порядков с добавлением линии меньшей интенсивности, что значительно превышает Agilent MP-AES (типичные значения – 2,5...3,8 порядка) [10], пламенные атомно-абсорбционные спектрометры

(2–3 порядка) и соответствует современным атомно-эмиссионным спектрометрам с индуктивно связанной плазмой.

Полученные пределы обнаружения спектрометра «Гранд-СВЧ» не уступают спектрометру Agilent MP-AES 4100 [10] и очень близки к современным спектрометрам с индуктивно связанной плазмой с радиальным обзором [11] (см. табл. 2).

Долговременная стабильность сигнала, измеренная с использованием нескольких линий железа с концентрацией 100 мг/л в области от 200 до 346 нм при распылении раствора непрерывно в течение двух часов без использования внутреннего стандарта, не превышает 2%.

Заключение

Использование спектрометра «Гранд-СВЧ», в котором микроволновая плазма тороидальной формы стабильно работает в широком диапазоне рабочих параметров и обеспечивает наиболее полное

протекание процессов испарения, возбуждения и ионизации вводимой пробы, расширяет возможности метода атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой. Спектрометр одновременно регистрирует весь спектральный диапазон от 190 до 780 нм, что позволяет параллельно определять до 70 элементов в пробе с концентрациями от единиц мкг/л до десятков г/л. По полученным пределам обнаружения спектрометр «Гранд-СВЧ» не уступает спектрометрам Agilent MP-AES и приближается к ИСП-спектрометрам с радиальным способом наблюдения. «Гранд-СВЧ» обладает на порядок большим интервалом определяемых концентраций для одной спектральной линии (5 порядков). Оперативное изменение условий возбуждения аналита путем варьирования параметров источника возбуждения дает возможность снизить пределы обнаружения элементов в 2–6 раз. Увеличение подводимой к плазме мощности до 1700 Вт позволяет не только анализировать пробы с максимальной для источников

Таблица 2. Пределы обнаружения (3σ-критерий, мкг/л) спектрометра «Гранд-СВЧ», Agilent MP-AES 4100, ИСП-спектрометров Spectro и Perkin Elmer (А – аксиальный, R – радиальный способы наблюдения плазмы)

Элемент	λ, нм	«Гранд-СВЧ» (А)	Agilent MP-AES 4100 (А)	Spectro (R)	Perkin Elmer [12] (А)
Ag (I)	328,00	0,6	0,5	1	0,6
Al (I)	396,15	1,6	1,3	3	1
B (I)	249,77	0,6	0,6	1	1
Ba (II)	455,40	0,2	0,2	0,1	0,03
Be (I)	234,86	0,2	0,1	0,1	0,09
Ca (II)	393,36	0,1	–	0,02	0,05
Cd (I)	228,80	1,2	1,4	1	0,1
Co (I)	345,35	4	–	1	0,2
Cr (I)	428,97	0,3	0,5	2	0,2
Cu (I)	324,75	0,7	0,6	0,4	0,4
Fe (II)	259,93	1,2	1,6	2	0,1
Mg (II)	279,55	0,11	0,12	0,1	0,04
Mn (II)	257,61	0,2	0,25	0,4	0,1
Ni (I)	341,47	1,8	1,3	5	0,5
Pb (I)	283,30	4,5	4,4	10	1
Sb (I)	206,83	9	12	10	2
Se (I)	196,02	6	7	50	2
Sr (II)	407,77	0,1	–	0,06	0,05
V (II)	309,31	0,4	0,2	0,5	0,5
Zn (I)	213,85	2,8	3,2	1	0,2

возбуждения с микроволновой азотной плазмой минерализацией – 10% мас, но и существенно снижать матричные эффекты. Долговременная стабильность аналитического сигнала, измеренного в течение двух часов без использования внутреннего стандарта, составляет не более 2%. Благодаря одновременной регистрации спектров во всем диапазоне удается уменьшить время анализа в несколько раз.

Литература

1. **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. 63(4). P. 456-464.
2. **Schwartz A. J., Cheung Y., Jevtic J., Pikelja V., Menon A., Ray S. J., et al.** New inductively coupled plasma for atomic spectrometry: The microwave-sustained, inductively coupled, atmospheric-pressure plasma (MICAP) // *J. Anal. At. Spectrom.* 2016. 31(2). P. 440-449.
3. **Jung M. Y., Kang J. H., Choi Y. S., Lee D. Y., Lee J. Y., Park J. S.** Analytical features of microwave plasma-atomic emission spectrometry (MP-AES) for the quantitation of manganese (Mn) in wild grape (*Vitis coignetiae*) red wines: Comparison with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) // *Food Chem. Elsevier*, 2019. 274. P. 20-25.
4. **Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy (MP-AES) Application, e-Handbook.** 2016. 166. URL: <https://www.agilent.com/en/products/mp-aes>, (9.01.2019)
5. **Пелипасов О. В., Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Чернов К. Н., Боровиков В. М., Бурумов И. Д., Селюнин Д. О., Гаранин В. Г., Зарубин И. А.** Спектрометр с микроволновой плазмой «ГРАНД-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа // *Аналитика и контроль*. 2019. Т. 23. № 1. С. 24-34.
6. **Пелипасов О. В., Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Чернов К. Н., Боровиков В. М., Бурумов И. Д., Селюнин Д. О., Гаранин В. Г., Зарубин И. А.** GRAND-MP – microwave plasma-atomic emission spectrometer // *Аналитика и контроль – Analytics and Control*. 2019. Т. 23. № 1. С. 24-34 (In Russ.).
7. **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.
8. **Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Зарубин И. А.** New Spectral Systems Based on MAES Analyzers // *Industrial Laboratory. Diagnostics of materials*. 2017. 83 (1 p.II). P. 15-20. (In Russ.) <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-15-20>.
9. **Чудинов Э. Г.** Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Аналитическая химия. 1990.
10. **Чудинов Э. Г.** Induction plasma atomic emission analysis. Results of science and technology. VINITI. Ser. Analytical chemistry. 1990 (In Russ.).
11. **Thaler K. M., Schwartz A. J., Haisch C., Niessner R., Hieftje G. M.** Preliminary survey of matrix effects in the Microwave-sustained, Inductively Coupled Atmospheric-pressure Plasma (MICAP) // *Talanta*. 2018. V. 180. P. 25-31.
12. **5991-7245EN.** Agilent 4210 MP-AES Specifications. URL: <https://www.agilent.com/en/products/mp-aes>, (9.02.2020)
13. **Башилов А. В., Рогова О. Б.** Атомно-эмиссионная спектрометрия микроволновой плазмы: Позиционирование, возможности, достоинства и ограничения // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2014. Т. 80. № 5. С. 23-28.
14. **Bashilov A. V., Rogova O. B.** Atomic Emission Spectrometry of Microwave Plasma: Positioning, Advantages, and Limitations // *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*. 2014. 80. № 5. P. 23-28. (In Russ.)
15. **ICP-OES Technology Advancements Addresses the Axial/Radial Dilemma on Plasma Viewing While Offering Improvements in Performance.** URL: <https://www.spectro.de>, (3.03.2020).
16. **PerkinElmer.** «Atomic Spectroscopy – A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System. URL: <https://www.perkinelmer.com>, (14.09.2018).

Академик РАН Ю. А. Золотов удостоен ордена Александра Невского

Указом Президента Российской Федерации от 11 марта 2020 года № 177 за большой вклад в развитие науки и многолетнюю добросовестную работу академик РАН Юрий Александрович Золотов награжден орденом Александра Невского.

Текст Указа опубликован на официальном портале правовой информации.

Юрий Александрович Золотов – ученый с мировым именем в области аналитической химии, автор более тысячи научных публикаций, 50 монографий и 33 патентов. За свою плодотворную научную деятельность удостоен Государственных премий СССР,

РСФСР и Российской Федерации, Золотой медали им. Д. И. Менделеева, премии имени М. В. Ломоносова 1-й степени и многих других российских и международных наград. Выдающийся организатор науки и педагог, заслуженный профессор МГУ им. М. В. Ломоносова, почетный доктор трех университетов, сегодня – советник президиума РАН, главный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова.

Члены редакционного совета журнала «АНАЛИТИКА» и сотрудники редакции РИЦ «ТЕХНОСФЕРА» поздравляют Юрия Александровича с заслуженной наградой!





Гранд-СВЧ

Спектрометр с микроволновой плазмой

Гранд-СВЧ – атомно-эмиссионный спектрометр параллельного действия с азотной микроволновой плазмой



Гранд-СВЧ

- Низкие эксплуатационные расходы – для работы плазмы используется азот, вырабатываемый из воздуха.
- Низкие пределы обнаружения в сравнении с ААС с пламенной атомизацией.
- Одновременная регистрация спектра позволяет определять до 70 элементов в одной пробе за 10 секунд.
- Область применения: горнодобывающая, химическая, нефтехимическая, пищевая промышленности, а также сельское хозяйство.
- Прост в использовании. Подходит для отдалённых мест эксплуатации.