

УДК 543.423

ОПЫТ РАБОТЫ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ «ULTIMA-2» ФИРМЫ «Horiba Jobin Yvon»

Е.К.Казенас, В.А.Волченкова
ИМЕТ РАН
119991, Москва, Ленинский пр-т, д.49,
kazenass@ultra.imet.ac.ru

Поступила в редакцию 25 апреля 2007 г.

Описан опыт работы спектрометра «ULTIMA-2» «HORIBA Jobin Yvon», установленного в 2003 году в Аналитической лаборатории Института металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН).

Указаны наиболее часто анализируемые матрицы, диапазоны содержания определяемых компонентов.

Показаны положительные стороны и недостатки данного аналитического оборудования.

Ключевые слова: анализ, атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой, природные и промышленные материалы, металлы, наноматериалы, метрологические характеристики.

Казенас Евгений Константинович – доктор технических наук, заведующий Аналитической лабораторией Института металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской Академии наук (ИМЕТ РАН).

Область научных интересов: изучение термодинамики испарения и диссоциации химических соединений при высоких температурах.

Автор 160 научных работ.

Волченкова Валентина Анатольевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель группы атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой метода анализа Аналитической лаборатории Института металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской Академии наук (ИМЕТ РАН).

Область научных интересов: применение атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в анализе природных и промышленных материалов.

Автор 60 научных работ.

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индукционной плазмой (ИСП-АЭС), разработанная в начале 60-х годов прошлого столетия, в настоящее время нашла широкое применение как метод аналитической химии с большими возможностями.

Индукционная аргонная плазма – самый эффективный источник атомной эмиссии, который в принципе может быть использован для определения всех элементов, исключая аргон.

Градуировочные графики, связывающие содержание аналита в плазме с инструментальным откликом, линейны в интервале пяти порядков величины концентрации. Пределы обнаружения обычно очень низки (0,1-10 ppb). В спектре присутствует много линий различной интенсивности для каждого элемента, поэтому индукционная плазма пригодна для определения разных концентраций от ультрамалых до макросодержаний. ИСП-АЭС – разрушающий метод. Анализируемый материал должен быть переведен в раствор. Необходимость перевода пробы в раствор сама по себе ограничивает круг одновременно определяемых элемен-

гов. Хотя влияния обычно малы, их необходимо учитывать.

Метод ИСП-АЭС позволяет проводить одновременное определение большого числа элементов.

В настоящее время атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой стала доминирующим методом элементного анализа. Метод представляет удобную спектрометрическую технику, уникальные свойства которой определяются используемым источником возбуждения – индукционной плазмой. Мощность передается газам плазмы путем индукционного разогрева. Газообразный аргон непрерывно поступает в плазменную горелку, размещенную внутри двух- или трехвитковой индукционной катушки, по которой течет переменный ток высокой частоты. Электропроводящий ионизированный газ играет роль вторичной обмотки трансформатора, при этом газ разогревается до высоких температур, вплоть до 10000 К.

Геометрия горелки такова, что центральный поток аргона, несущий материал пробы, выдувает вертикальный канал в плоском основании плазмы. Наиболее горячая зона плазмы имеет тороидальную форму. Возбуждаемый материал проходит по центральному каналу и разогревается до температуры около 8000 К. При такой температуре достигаются практически полная атомизация, высокая степень возбуждения атомов и частичная ионизация. Для получения спектра используется зона над яркой светящейся плазмой, зона, где атомное излучение может быть измерено на низком уровне фона. Именно специальная геометрия плазменной горелки обеспечивает уникальные спектроскопические свойства индукционной плазмы.

Материал пробы должен подаваться в плазму центральным газовым потоком – «транспортирующим потоком газа». Чаще всего используется система, в которой растворенная проба частично преобразуется в мелкие капли распылителем. Аэрозоль, состоящий из мелких капелек, вводится в плазму. Практически любые частицы меньше 10 мкм могут переноситься потоком газа, и при этом они не осаждаются на стенках шлангов, так что можно ввести и аэрозоль, состоящий из твердых частиц. Кроме того, анализируемый материал может быть введен и в газовой фазе, если удастся выделить соответствующее летучее соединение.

Последовательный оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой

фирмы «HORIBA Jobin Yvon» – модель «ULTIMA 2» является прибором последнего поколения. Он включает в себя монохроматор, твердотельный генератор с частотой 40,68 МГц и микро-ЭВМ, под контролем которой программируются и осуществляются условия анализа.

Монохроматор Черни-Турнера имеет следующие характеристики:

Фокусное расстояние 1,0 м.

Голографическая решетка 2400 штрихов/мм, первый и второй порядок,

размер 110 x 110 мм.

Спектральный диапазон:

- стандартный 160–800 нм

- с опцией для УФ-области 120-180 нм.

Разрешение:

- 5 пм в диапазоне 120-320 нм и

- 10 пм в диапазоне 320-800 нм.

Оптика заполнена азотом и термостабилизирована с точностью ± 1 °С. Перемещение решетки осуществляется шаговым мотором с размером шага 0,001 нм и механической воспроизводимостью 0,0004 нм.

Использование циклонической камеры распыления объемом 50 мл позволяет (в сравнении с камерой Скотта объемом 100 мл) увеличивать чувствительность определения элементов и уменьшать время промывки, что сокращает время проведения анализа и ведет к существенной экономии аргона и электроэнергии.

Плазменные спектрометры фирмы HORIBA JOBIN YVON имеют дополнительный «вспомогательный» поток аргона (0,8–1,2 л/мин), который позволяет уменьшать влияние вязкости раствора на количество аэрозоля, поступающего в плазму. В сочетании с перистальтическим насосом эффект вязкости анализируемого раствора существенно снижается.

В приборах фирмы HORIBA JOBIN YVON применяется схема радиального наблюдения плазмы, что дает целый ряд преимуществ по сравнению с аксиальным обзором: меньше матричных влияний; меньше помех, особенно для органических веществ; отсутствие ограничений на типы матриц; большая аналитическая зона наблюдения плазмы; более широкий линейный диапазон; простота обслуживания и оптимизации горелки.

Программное обеспечение спектрометра «ULTIMA 2» дает возможность использовать 125000 эмиссионных спектральных линий. Все

эти линии достаточно чувствительны 0,03 – 30 ppb, что теоретически позволяет определять элементы на уровне 10^{-7} % в самых разнообразных матрицах. Однако при переходе к реальным пробам авторы столкнулись с проблемой ухудшения метрологических характеристик.

Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой «ULTIMA-2» используется в Аналитической лаборатории Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) с октября 2003 г. по настоящее время. Выполнено около 500 000 элементоопределений. Спектрометр эксплуатируется очень интенсивно. Простота обслуживания, исключение возможности ошибок управления позволяют работать на приборе как сотрудникам, так студентам и аспирантам (около 30 человек). Тем не менее, спектрометр находится в хорошем рабочем состоянии. За 4 года работы заменили 2 распылителя, одну распылительную камеру и пластиковые шланги.

В ходе эксплуатации прибора анализировались самые различные природные, промышленные (металлы, сплавы, руды, кеки, шламы, экспериментальные растворы, стоки, воды) и биологические объекты (органы животных, растения). Проводился качественный, количественный и полуколичественный анализ.

С помощью плазменного спектрометра «ULTIMA-2» успешно решались задачи определения микро- и макросодержаний 70 различных элементов Периодической системы: от 10^{-5} % до десятков процентов:

Разработаны методики АЭС с ИНП определения Zr, Hf, Y, Sc, Ce, Er, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Mg, Ca и Fe в широком диапазоне концентраций от 0,00n до n·10 % в алюминиевых сплавах для исследования новых систем легких сплавов на основе алюминия и магния с целью создания научных основ для разработки новых конструкционных материалов, характеризующихся новыми свойствами.

Для аналитического обеспечения работ, выполняемых по теме: «Исследование сплавов Pd – P3Э в качестве материалов водородной энергетики», разработаны экспрессные методы ИСП-АЭС определения рутения, иттрия и скандия (0,00n – n %) в сплавах на основе палладия и других металлических материалах.

Для обеспечения экспрессного и надежного контроля образцов, получаемых в результате комплексной переработки отработанных катализа-

торов на основе оксида алюминия разработаны методики АЭС с ИНП определения 0,00n - n·10 % алюминия, молибдена и железа.

Разработаны аналитические программы для ИСП-АЭС определения примесей, начиная от 0,000n %, в чистых металлах (золоте, платине, палладии, алюминии, молибдене, свинце, никеле, меди, железе и кадмии); оксидах металлов (ванадия, кальция и магния); карбидах металлов.

Наиболее часто применяемой оказалась программа многоэлементного анализа Simultina. Анализы, выполненные с помощью этой программы, позволяли экспрессно одновременно определять 25 различных элементов в широком диапазоне концентраций (пять порядков) с хорошими метрологическими характеристиками.

Стабильная работа плазмы и других составляющих спектрометра, обеспечивали хорошую воспроизводимость результатов анализа.

Высокая разрешающая способность прибора (0,005 нм) позволяла решать сложные задачи аналитической химии: определение примесных компонентов, анализ чистых и особо чистых веществ. Во многих случаях, благодаря уникальным аналитическим возможностям спектрометра «ULTIMA-2», исключалась такая сложная стадия анализа, как предварительное отделение матрицы и концентрирование элементов.

В последние годы прибор используется для исследования наноматериалов:

1. Определение примесей в нанопорошках карбидов тугоплавких металлов.
2. Определение вольфрама в карбиде вольфрама, вводимого в виде нанопорошков в органы животных.
3. Изучение распределения нанопорошков селена в различных частях растений.

К достоинствам фирмы «HORIBA Jobin Yvon» следует отнести внимательное отношение к предварительной работе по установке и запуску спектрометра (инженеры фирмы Дидье Арню и Роже Сима) и очень грамотное обучение сотрудников нашей лаборатории, которое провела менеджер фирмы Аньес Конье.

Следует отметить некоторые недостатки в организации работы спектрометра Ultima 2:

1. Система автономного охлаждения громоздкая и очень шумная. По нашему мнению, система охлаждения в модели JY- 38 plus значительно удачнее.
2. В инструкции по эксплуатации прибора не очень четко указан порядок работы на приборе

(включение, выключение, тонкости запуска плазмы и т.д.).

3. После трех лет работы прибора начались сбои в поджиге плазмы (плазма включается после 2-3-его раза) и сбои в программе (последнее, возможно, объясняется устаревшей моделью винчестера);

4. В программном обеспечении прибора модели JY-38 plus (версия 4.03) имелись таблицы различных аналитических длин волн элементов, с

указанием компонентов, мешающих определению. В программе спектрометра «ULTIMA-2» мы не нашли подобных таблиц.

Выражаем благодарность всем сотрудникам фирмы «HORIBA Jobin Yvon» за создание плазменного спектрометра «ULTIMA-2» – современного, надежного, универсального и стабильно работающего прибора.

* * * * *

THE EXPERIENCE IN HORIBA JOBIN YVON' ULTIMA-2 ICP-AES UTILIZATION

E.K.Kazenas, V.A.Volchenkova

The article describes the experience of HORIBA Jobin Yvon's ULTIMA-2 operation in the Analytical Laboratory of the Research Institute of Metallurgy and Material Studies named after A. Baykov of the Academy of Sciences of Russia.

The mostly analysed matrices and the content ranges of the defined components are presented.

The advantages and disadvantages of this analytical equipment are demonstrated.

The key words: analysis, ICP-AES, natural and industrial materials, metals, nano-materials, metrological characteristics.
