

Спектрометр с микроволновой плазмой «ГРАНД-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа

***О.В. Пелипасов^{1, 2}, В.А. Лабусов^{1, 2, 3}, А.Н. Путьмаков^{1, 2}, К.Н. Чернов⁴,
В.М. Боровиков^{1, 2}, И.Д. Бурумов^{1, 2}, Д.О. Селюнин^{1, 2}, В.Г. Гаранин²,
И.А. Зарубин^{1, 2, 3}**

¹Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Колтюга, 1

²ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,

Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Колтюга, 1

³Новосибирский государственный технический университет,
Российская Федерация, 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

⁴Институт ядерной физики СО РАН,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 11

*Адрес для переписки: Пелипасов Олег Владимирович, E-mail: pelipasov@gmail.com

Поступила в редакцию 17 октября 2018 г., после исправления – 30 октября 2018 г.

В настоящее время для элементного анализа растворов широко используют методы атомно-абсорбционного анализа с электротермическим и (или) пламенным атомизаторами и атомно-эмиссионного спектрального анализа с аргоновой индуктивно связанной плазмой (ИСП). Несмотря на широкую популярность этих методов анализа, у аналитических лабораторий существует потребность в разработке и внедрении спектрометров с новыми источниками возбуждения, которые смогли бы стать дополнением или заменой к уже существующему парку приборов при условии повышения аналитических характеристик, надежности, легкости работы на новом оборудовании и снижения себестоимости анализа. Попытку создать такой инструмент сделала компания Agilent, выпустив первую серийную модель атомно-эмиссионного спектрометра с микроволновой плазмой. Однако ряд конструктивных решений не позволил использовать спектрометр в решении многих аналитических задач. Авторами данной публикации были обобщены принципы создания микроволновой азотной плазмы атмосферного давления «оптимальной» формы для эффективного нагрева и испарения жидких проб, атомизации элементов и ионизации атомов. В результате был разработан сверхвысокочастотный резонатор с модой высокого порядка с использованием промышленного магнетрона с частотой 2450 МГц. Для получения и регистрации спектров применен спектрометр «Гранд-2» с двумя гибридными сборками линеек фотодетекторов БЛПП-2000. Спектрометр позволяет одновременно регистрировать спектр в области 190–780 нм с временем интегрирования от 2 мс. Получены аналитические характеристики спектрометра «Гранд-СВЧ»: диапазон линейности градуировочного графика составляет 5 порядков концентраций с использованием одной спектральной линии и с возможным расширением до 7 порядков с дополнительной линией меньшей интенсивности, что соответствует диапазону спектрометров ИСП и существенно превышает диапазоны пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (2–3 порядка) и Agilent MP 4210 (4 порядка); долговременная стабильность аналитического сигнала, измеренного в течение 6 часов без использования внутреннего стандарта, составляет не более 2 % ОСКО; полученные значения пределов обнаружения не уступают спектрометрам с микроволновой плазмой Agilent MP-AES 4100, 4200 и 4210, пламенным атомно-абсорбционным спектрометрам и очень близки к современным спектрометрам ИСП с радиальным обзором.

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

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 1, pp. 24–34

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.004

**GRAND-MP – microwave plasma-atomic emission
spectrometer**

***O.V. Pelipasov^{1, 2}, V.A. Labusov^{1, 2, 3}, A.N. Put'makov^{1, 2}, K.N. Chernov⁴,
V.M. Borovikov^{1, 2}, I.D. Burumov^{1, 2}, D.O. Selyunin^{1, 2}, V.G. Garanin²,
I.A. Zarubin^{1, 2, 3}**

¹*Institute of Automation and Electrometry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1, Academician Koptyug ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

²*LLC "VMK-Optoelektronika", 1, Academician Koptyug ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

³*Novosibirsk State Technical University, 20, Karl Marks ave., Novosibirsk, 630073, Russian Federation*

⁴*Budker Institute of Nuclear Physics of Siberian Branch Russian Academy of Sciences (BINP SB RAS) 11, Acad. Lavrentieva Pr., Novosibirsk, 630090, Russian Federation.*

*Corresponding author: Oleg V. Pelipasov, E-mail: pelipasov@gmail.com

Submitted 17 October 2018, received in revised form 30 October 2018

Methods of atomic absorption analysis with electrothermal and (or) flame atomizers and inductively coupled argon plasma are widely used for elemental analysis of solutions. Despite the wide popularity of these analysis methods, in analytical laboratories there is a demand for spectrometers with new excitation sources as an addition or replacement to the existing set of instruments that could provide improved analytical performance, reliability, ease of operation on new equipment, and a reduction of analysis cost. The Agilent company made an attempt to develop such an instrument by launching the first production model of a microwave plasma spectrometer. However, a number of design features did not allow the use of the spectrometer to solve many analytical problems. We have summarized the principles of developing atmospheric pressure microwave nitrogen plasma of "optimal" shape for efficient heating, evaporation, atomization, and ionization of liquid samples and have developed a high-order-mode microwave cavity based on a commercial 2.45 GHz magnetron. A Grand-2 spectrometer with two hybrid assemblies of BLPP-2000 photodetector arrays is used to obtain and record spectra. The spectrometer allows simultaneous recording of spectra in the range 190-780 nm with an integration time of 2 ms. The analytical characteristics of a Grand-MP spectrometer are as follows: the linearity range of the calibration curve is 5 orders, with possible expansion to 7 orders of magnitude when using a lower intensity line, which is similar to the range of inductively coupled plasma spectrometers and far exceeds the ranges of flame atomic absorption spectrometry with 2-3 orders and Agilent MP 4210 with 4 orders; the long-term stability of the analytical signal measured for 6 hours without using the internal standard is no more than 2% relative standard deviation; The obtained detection limits are not inferior to those for Agilent MP-AES 4100, 4200, and 4210 microwave plasma spectrometers and modern flame atomic absorption spectrometers and are very close to those for radial view inductively coupled plasma spectrometers.

Keywords: atomic emission analysis, microwave plasma, spectrum excitation source, magnetron, resonator, spectrometer, analytical characteristics.

Введение

Обычно при выборе метода атомного спектрального анализа и реализующего его оборудования специалисты аналитических лабораторий руководствуются следующими критериями:

- перечень определяемых элементов;
- диапазоны определения содержаний, в том числе пределы обнаружения (ПО), элементов;
- требуемая производительность определений и ожидаемый поток проб;
- возможные спектральные помехи и матричные неспектральные влияния на аналитический сигнал;
- общая минерализация пробы;
- требуемая точность анализа;
- стоимость оборудования;
- стоимость постоянной эксплуатации оборудования.

Пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия (ПААС) используется уже более 60 лет и получила широкое распространение, как в России, так и за рубежом. Среди очевидных достоинств ПААС следует выделить достаточно низкие ПО на уров-

не единиц мкг/л, простоту эксплуатации и низкую стоимость оборудования. В сочетании с электротермическим атомизатором (ЭТА) по пределам обнаружения атомно-абсорбционные спектрометры уступают лишь масс-спектрометрам с индуктивно связанной плазмой (ИСП). К ограничениям метода атомно-абсорбционной спектроскопии можно отнести узкий линейный диапазон градуировочного графика, низкую производительность анализа из-за последовательного определения элементов, высокую стоимость эксплуатации из-за использования горючих газов в ПААС, а также износ и необходимость замены очень дорогих графитовых трубчатых печей в варианте с ЭТА. Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) с ИСП получила в последние 20-30 лет широкое распространение в связи с низкими ПО, многоэлементностью определений и достаточно высокой скоростью анализа. Современные спектрометры ИСП позволяют одновременно определять до 78 элементов в одной пробе за время меньше 1 минуты. Высокая температура плазмы обеспечивает возбуждение спектров атомной

эмиссии Cl, Br, S и I, практически недоступных для определения методом атомной абсорбции, а также снижает ПО трудноионизируемых элементов. Метод обеспечивает широкий линейный диапазон определяемых концентраций до 5-7 порядков и позволяет анализировать высокоминерализованные до 20-30 % пробы. К ограничениям можно отнести высокую стоимость оборудования, высокую стоимость эксплуатации: в основном затраты на покупку аргона, расход которого составляет 10-15 л/мин.

Несмотря на широкую популярность вышеперечисленных методов анализа у аналитических лабораторий существует потребность в разработке и внедрении спектрометров с новыми источниками возбуждения для элементного анализа, которые:

- позволяют проводить экспрессный многоэлементный анализ с широким линейным диапазоном градуировочных графиков;
- являются относительно недорогими, в том числе и по эксплуатационным затратам;
- безопасные, без использования горючих, взрывоопасных газов;
- простые для эксплуатации сотрудниками аналитических лабораторий;
- обладают низкими пределами обнаружения элементов, высокой воспроизводимостью и точностью определений.

Поскольку для создания микроволновой (2450 МГц – разрешенная для промышленного и бытового применения частота) плазмы (МП) используют азот, который современные генераторы азота позволяют получать из воздуха, метод атомно-эмиссионного спектрального анализа с азотной МП становится привлекательным для решения ряда аналитических задач [1]. В 2011 году фирмой Agilent была выпущена модель серийного атомно-эмиссионного спектрометра с МП Agilent MP-AES 4100 и за несколько лет около 1000 лабораторий по всему миру стали обладателями этого оборудования. Проводится довольно большая работа по расширению номенклатуры объектов анализа и разработке методик выполнения измере-

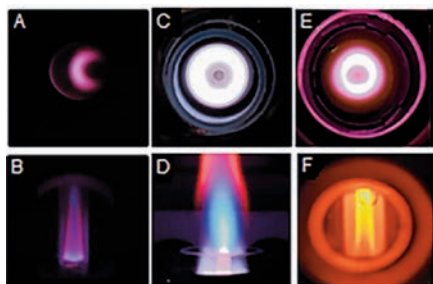


Рис. 1. Внешний вид плазмы при аксиальном и радиальном обзоре: A, B – Agilent MP-AES 4100 [5]; C, D – индуктивно связанная плазма; E, F – созданный источник МП.

Fig. 1. The photo of plasma with axial and radial overview: A, B – Agilent MP-AES 4100 [5]; C, D – inductively coupled plasma; E, F – created source of MP.

ний [2], выполняемых с помощью спектрометров МП-АЭС. С момента выпуска первого серийного образца спектрометра прошло две модернизации до моделей 4200 и 4210 соответственно. Главной «проблемой» успешного применения данных приборов стала плазменная горелка, которая разрушалась при анализе проб содержащих более 500 мг/л легкоионизируемого элемента (Na, Ca, Li и др.) при заявленной производителем максимальной минерализации раствора 1.5 %. Несмотря на усилия компании, полностью устранить данную проблему пока не удалось. Плазма, получаемая в спектрометрах Agilent (рис. 1, A и 1, B), имеет форму незавершенного тороида, что не позволяет эффективно нагревать весь аэрозоль, нередко приводит к перегреву кварцевой горелки и ее разрушению, о чем неоднократно сообщалось на профильных ресурсах [3]. Решение указанной проблемы возможно, по нашему мнению, с помощью получения плазмы осесимметричной формы, подобной ИСП (рис. 1, C и 1, D). Ещё одним недостатком этих коммерческих приборов является последовательное определение элементов из-за использования для получения и регистрации спектров сканирующего монохроматора, что существенно увеличивает время анализа.

Несмотря на очевидные достоинства метода МП-АЭС, среди недостатков можно также отметить, в первую очередь, то, что метод пока находится на стадии становления и практически отсутствуют аттестованные методики анализа, кроме вышеупомянутых, а также более выраженное по сравнению с ИСП влияние матричных элементов на аналитический сигнал.

Целью настоящей работы является разработка источника МП с плазмой осесимметричной формы, создание на его основе комплекса для атомно-эмиссионного спектрального анализа и оценка его аналитических характеристик.

Экспериментальная часть

В методе МП-АЭС для получения плазмы используют магнетроны с частотой генерируемого электромагнитного поля 2450 МГц с различными вариантами возбуждения плазмы: в электрическом поле, в магнитном поле или комбинированном, конфигурацию которого определяет сверхвысокочастотный (СВЧ) резонатор. Авторами были обобщены принципы получения МП «оптимальной» для эффективного нагрева и испарения жидких проб, атомизации элементов и ионизации их атомов, в результате чего был разработан СВЧ резонатор с модой высокого порядка для формирования плазмы осесимметричной формы (рис. 1, E и 1, F), аналогичной факелу ИСП (рис. 1, C и 1, D). МП имеет похожее на ИСП строение факела, что означает наличие 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 наблюдае-

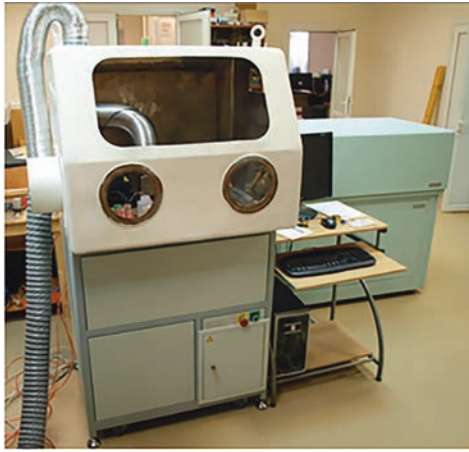


Рис. 2. Внешний вид спектрального комплекса «Гранд-СВЧ» с защитным химическим боксом.

Fig. 2. The photo of the spectral complex "Grand-MP" with a protective chemical box

мых зонах. Разница в толщине плазмы обусловлена различием толщины скин-слоя, зависящего от частоты электромагнитного поля, возбуждающего плазму. Полученная МП является стабильной во времени и пространстве, что позволяет вводить в нее высокосолеватые растворы без потери стабильности и без загрязнения горелки солями.

Для решения задачи определения особо вредных и токсичных элементов был разработан спектрометр «Гранд-СВЧ», фотография которого представлена на рис. 2. Комплекс состоит из защитного химического бокса со столом и отдельно стоящего спектрометра «Гранд-2». В защитном химическом



Рис. 3. Внутреннее содержимое защитного химического бокса: А – вытяжка продуктов горения, В – трехканальный перистальтический насос, С – СВЧ резонатор с защитным кожухом, D – плазменная горелка, E – быстросъемный зажим горелки, F – быстросъемный зажим распылительной камеры, G – распылитель и распылительная камера.

Fig. 3. Internal contents of the protective chemical box: A – exhaust of combustion products, B – three-channel peristaltic pump, C – Microwave resonator with protective casing, D – plasma torch, E – quick-release burner clamp, F – quick-release clamp of spray chamber, G – nebulizer and spray chamber.

боксе для минимизации площади поверхностей, подвергающихся химическому заражению, размещается только СВЧ резонатор и система ввода пробы, включающая, как и в методе ИСП, горелку, распылительную камеру, пневматический распылитель и трехканальный перистальтический насос (рис. 3). Магнетрон размещен под боксом и соединен с резонатором через волновод, герметично запаянный полимерным материалом.

Для получения и стабилизации плазмы использовали трехпоточную горелку ML175005 (Meinhard, США, с внутренним диаметром инжектора 1.8 мм), применяемую в ИСП спектрометрах. Во внешний поток горелки подается плазмообразующий газ (азот) с объемным расходом от 10 л/мин; в промежуточный поток горелки подается вспомогательный газ (азот) с расходом от 0.2 до 1 л/мин, который поддерживает плазму на требуемом расстоянии от промежуточной трубки и инжектора горелки. Инжектор горелки соединен с системой ввода пробы, состоящей из пневматического распылителя TR-50-A1 (Meinhard, США), распылительной камеры ML18002 (Meinhard, США) и трехканального перистальтического насоса (Spetec, Германия). В распылитель подается газ с объемным расходом от 0.3 до 1 л/мин. Поджиг плазмы осуществляется высоковольтной искрой, введенной в промежуточный поток газа горелки вместе с порцией аргона с расходом газа 1.5 л/мин в течение около 20 с и последующей заменой его на азот. Горелка устанавливается в специальный быстросъемный зажим типа «шаттл» (см. рис. 3), который движется по оптической оси резонатора и позволяет ввести и зафиксировать на нужном положении горелку в резонаторе. Холодный хвост плазмы удаляется с оптического пути воздушным «ножом». В измерениях используется аксиальный обзор плазмы с горизонтально расположенной плазменной горелкой.

Для получения спектров излучения плазмы применен спектрометр «Гранд-2», выполненный на основе двух параллельно работающих полихроматоров, построенных по схеме Пашена-Рунге с неклассическими вогнутыми дифракционными решетками 2400 и 900 штр/мм со скомпенсированным астигматизмом. Регистрация спектра осуществляется одновременно двумя гибридными сборками анализаторов МАЭС по 14 линеек фотодетекторов БЛПП-2000 в каждой, установленными на выходе полихроматоров. Рабочий спектральный диапазон спектрометра «Гранд-2» составляет 190-780 нм с разрешением 10 пм в области 190-350 нм (первый полихроматор), и 30 пм в области 350-780 нм (второй полихроматор). Спектр во всем рабочем спектральном диапазоне 190-780 нм регистрируется со временем базовой экспозиции от 2 мс и выше одновременно, в отличие от приборов Agilent MP-AES серий 4100, 4200 и 4210, которые регистрируют спектр последовательно.

Комплекс полностью автоматизирован и позволяет пользователю управлять процессом анализа и менять настройки мощности, расходов всех потоков газа с помощью компьютерной программы «Атом» [4] и модуля управления при создании методики анализа или в процессе анализа, а также воспользоваться заранее разработанными методиками анализа.

Для определения аналитических характеристик комплекса были использованы следующие операционные параметры: мощность СВЧ – 1000 Вт, расход охлаждающего (внешнего) газа горелки – 12 л/мин, расход промежуточного газа горелки – 0.4 л/мин, расход газа распылителя – 0.6 л/мин. Для сокращения времени анализа промывку системы ввода пробы проводили с максимальной скоростью вращения перистальтического насоса – 60 оборот/мин. Спектры растворов с концентрацией элементов на уровне единиц мкг/л измеряли с базовой экспозицией детектора 100

мс. Для увеличения диапазона линейности градуировочного графика при анализе растворов с концентрацией выше единиц мкг/л базовую экспозицию снижали до минимального значения 2 мс.

Результаты и их обсуждение

Обзорный спектр плазмы, зарегистрированный анализаторами МАЭС, представлен на рис. 4. Спектр плазмы состоит, как и следовало ожидать, из молекулярных полос N_2 . При введении в плазму водных растворов интенсивность полос N_2 значительно уменьшаются или исчезают совсем и появляется полоса NH, образованная при диссоциации N_2 до N_2^+ и N, и H_2O до OH и H (рис. 5). Полоса NH имеет разреженную структуру и не мешает измерению аналитических спектральных линий элементов. В ультрафиолетовой области спектра присутствует полоса NO.

Обработка измеренных спектров включала операцию вычитания спектра раствора холостой

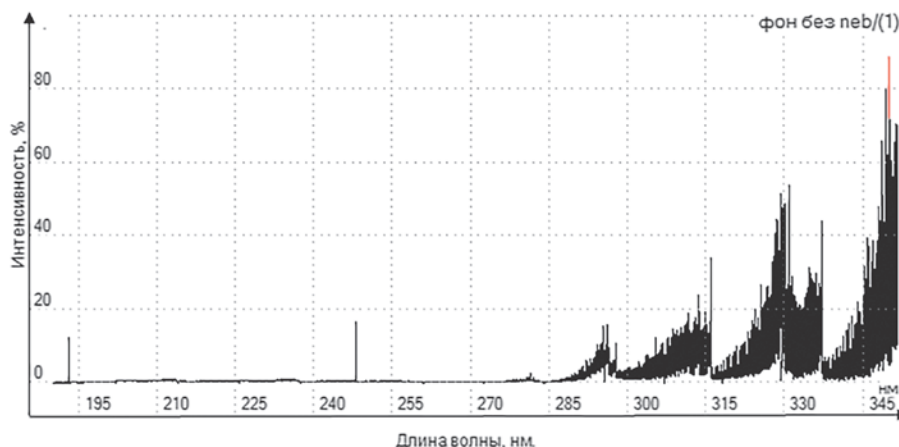


Рис. 4. Спектр азотной МП в области 190-350 нм, зарегистрированный с помощью спектрального комплекса «Гранд-СВЧ».

Fig. 4. The spectrum of the nitrogen MP in the region of 190-350 nm, recorded using microwave plasma atomic emission spectrometer “Grand-MP”.

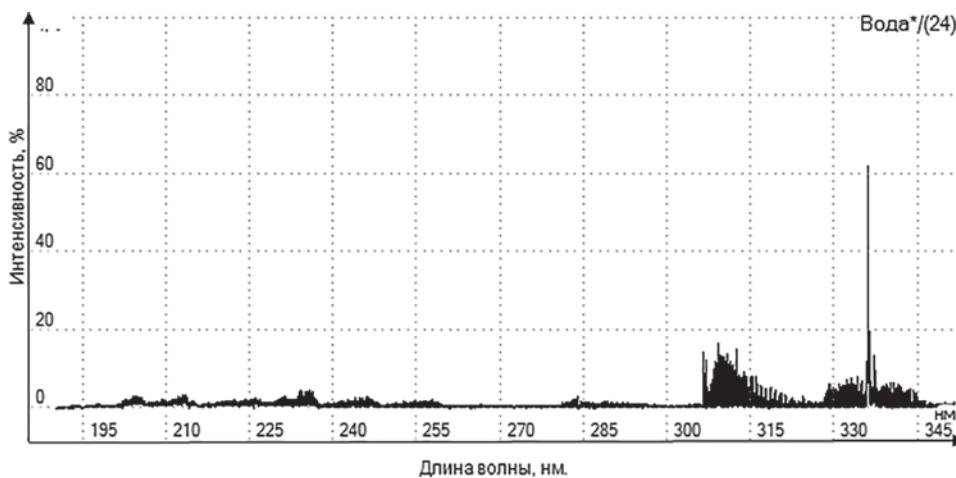


Рис. 5. Спектр азотной МП в области 190-350 нм после распыления и ввода в плазму чистой воды, зарегистрированный с помощью спектрального комплекса «Гранд-СВЧ».

Fig. 5. The spectrum of the nitrogen MP in the region of 190-350 nm after sputtering and the introduction of pure water into the plasma, recorded using microwave plasma atomic emission spectrometer “Grand-MP”.

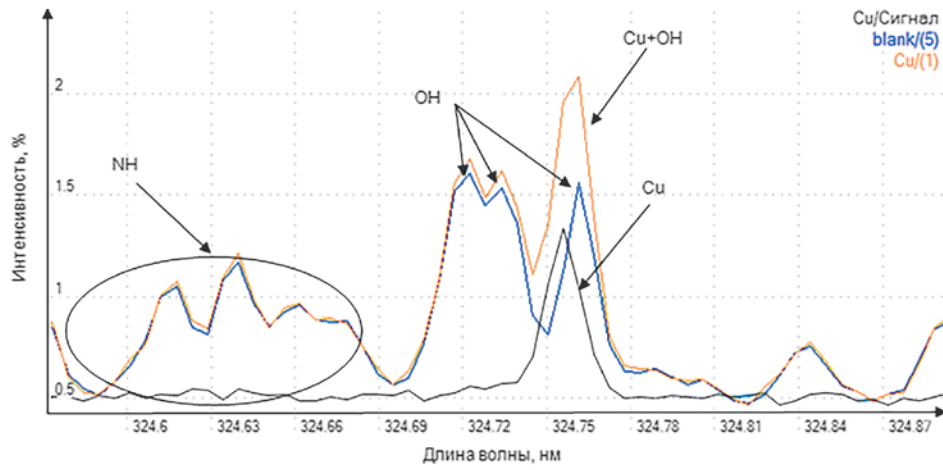


Рис. 6. Фрагмент спектров холостой пробы, анализируемой пробы и результат их вычитания.
 Fig. 6. A fragment of the spectra of the blank sample analyzed by the sample and the result of their subtraction.

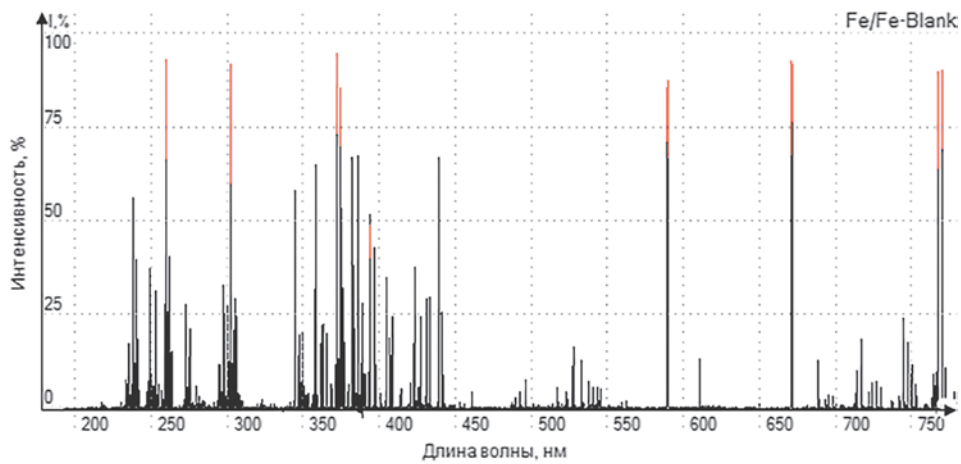


Рис. 7. Обзорный спектр раствора Fe в области 190–780 нм, зарегистрированный при базовой экспозиции 100 мс.
 Fig. 7. The survey spectrum of the Fe solution in the region of 190–780 nm, recorded at a base exposure of 100 ms.

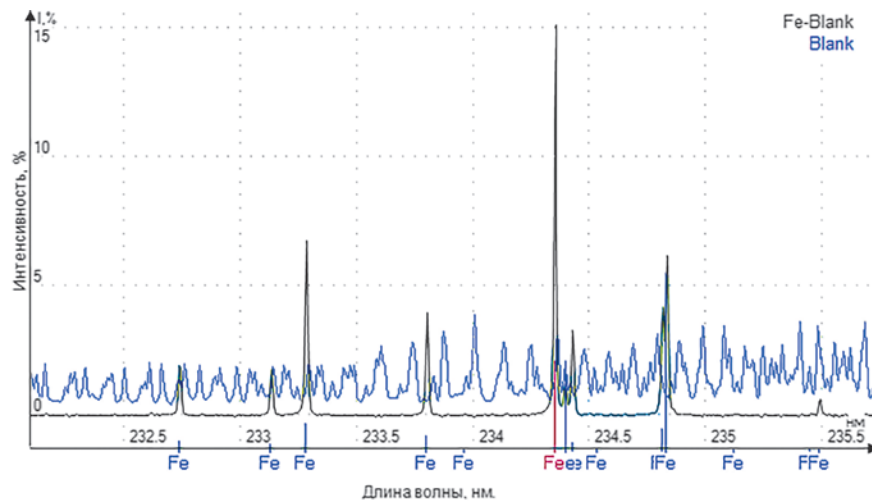


Рис. 8. Фрагменты спектров в области 232–237 нм, зарегистрированные при базовой экспозиции 100 мс: 1 – спектр раствора железа после операции вычитания из него спектра пустой пробы с фоном плазмы, 2 – спектр пустой пробы с фоном плазмы.
 Fig. 8. Fragments of the spectra of the Fe solution after the operation of subtracting from it the plasma background - 1 in the region of 232–237 nm and the spectrum of the empty sample with plasma background - 2 recorded at a base exposure of 100 ms.

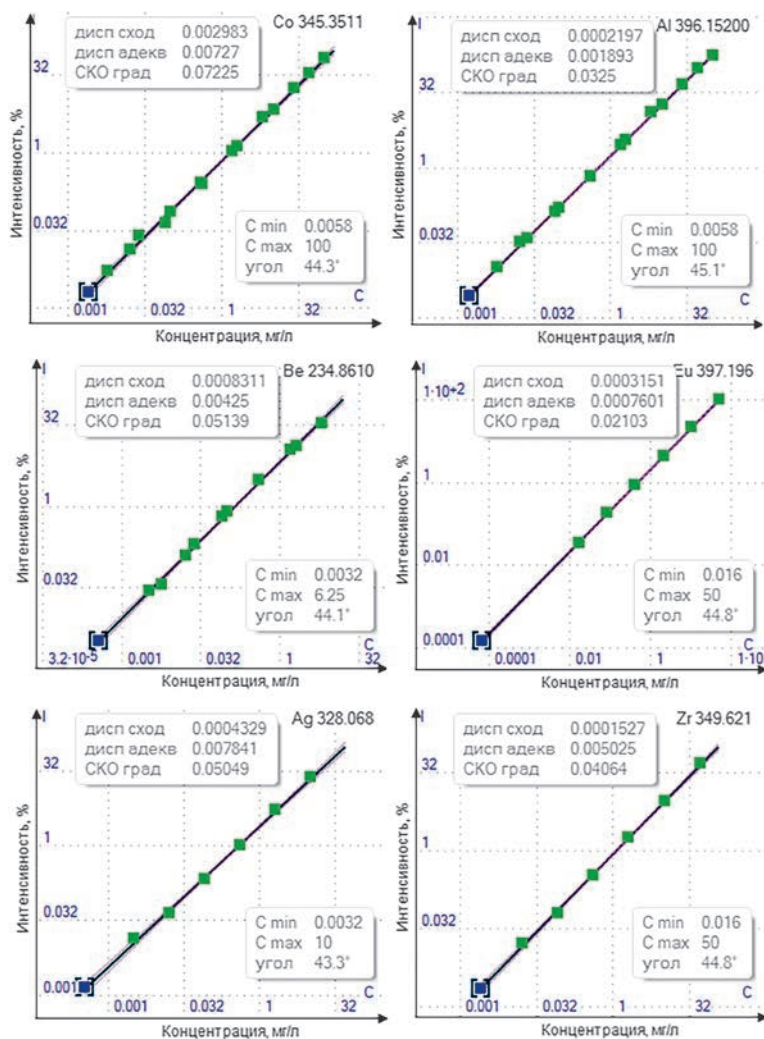


Рис. 9. Примеры градуировочных графиков различных элементов, полученные на комплексе «Гранд-СВЧ» в диапазоне от единиц мкг/л до десятков мг/л.

Fig. 9. Examples of calibration curves of various elements obtained on the microwave plasma atomic emission spectrometer "Grand-MP" in the range concentration from $\mu\text{g/l}$ to tens of mg/l .

пробы (blank) из спектра раствора пробы. В результате вычитания получается спектр элементов пробы без молекулярных полос или других составляющих фона плазмы, что значительно облегчает выбор аналитической линии при низких содержаниях аналита в пробе и построение градуировочных графиков. Кроме операции вычитания спектра, программа «Атом» позволяет проводить коррекцию межэлементных помех и др. [4]. На рис. 6 показаны фрагменты спектров раствора холостой пробы, анализируемой пробы и результат их вычитания. Спектры содержат молекулярные линии OH и NH и спектральную линию Cu 324.75 нм.

На рис. 7 показан обзорный спектр раствора Fe с концентрацией 100 мг/л, содержащий большое количество спектральных линий почти во всей области спектра от 190 до 780 нм. При детальном рассмотрении участка спектра, например, в области 232-237 нм (рис. 8 «Fe-Blank»), содержащей несколько линий Fe, видно отсутствие молекулярной полосы NO в спектре, что свидетельствует о корректном вычитании фона плазмы. На этом же ри-

сунке (рис. 8 «Blank») для примера приведен спектр, образованный излучением молекулы NO до операции вычитания.

На рис. 9 показаны примеры градуировочных графиков металлов, входящих в комплексы СОП: МЭС-1, МЭС-2, МЭС-3, МЭС-4, и МЭС-РЗЭ, поставляемые компанией НПО «Скат» (г. Новосибирск). Растворы готовили методом разбавления деионизированной водой с удельным сопротивлением 18 МОм·см. Аналитические линии выбирали, как правило, самые интенсивные, свободные от спектральных помех. Следует отметить, что минимальный объем пробы для измерения составляет не менее 0.5 мл при использовании вышеуказанной системы ввода пробы. Диапазон линейности градуировочного графика составляет, как правило, пять порядков при использовании одной аналитической линии элемента, что соответствует диапазону ИСП спектрометров, и может быть расширен до шести-семи порядков при использовании нескольких спектральных линий. Так, при анализе растворов, содержащих медь в качестве примеси, используют, как правило, одну

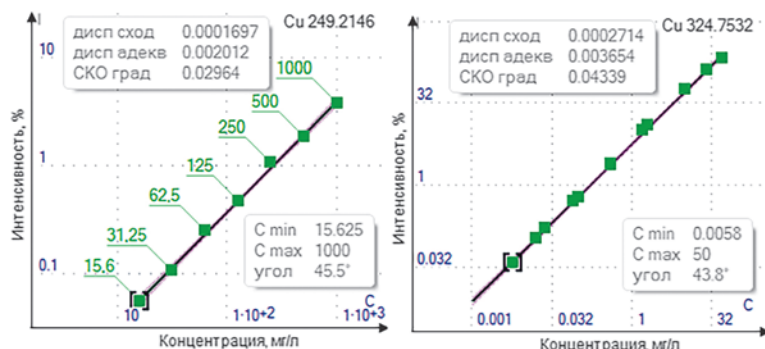


Рис. 10. Расширение диапазона линейности градуировочного графика на примере аналитических линий меди с $\lambda_1 = 249,214$ нм и $\lambda_2 = 324,753$ нм.

Fig. 10. Expansion of the linearity range of the calibration curve on the example of analytical lines of the Cu with $\lambda_1 = 249.214$ nm and $\lambda_2 = 324.753$ nm.

из чувствительных линий 324.75 или 327.39 нм при низких содержаниях элемента, а при увеличении концентрации одну из ионных линий, например, 249.21 нм (см. рис. 10).

Долговременная стабильность сигнала, измеренная с использованием нескольких линий Fe в области от 200 до 346 нм при распылении раствора Fe с концентрацией 100 мг/л непрерывно в течение 6 часов без использования внутреннего стандарта, составила менее 2 % (см. рис. 11). Измерение спектра выполняли периодически каждые 3 минуты в течение 6 часов со временем интегрирования спектра 10 секунд без остановки системы распыления пробы и выключения плазмы.

Пределы обнаружения были рассчитаны по критерию 3σ (табл. 1) при 10-секундном интегрировании всего спектра. Для сравнения в таблице приведены пределы обнаружения спектрометра Agilent MP-AES 4100, ИСП-АЭС с аксиальным обзором плазмы и ПААС, полученные при интегрировании сигнала в течение 30 с. Видно, что пределы обнаружения спектрометра «Гранд-СВЧ» не уступают спектрометру с МП Agilent MP-AES 4100, пламенным атомно-абсорбционным спектрометрам (за исключением Zn) и очень близки к современным ИСП спектрометрам с радиальным обзором. При использовании техники генерации гидридов для

таких элементов как As, Bi, Hg, Sb, Se, Te и других пределы обнаружения могут быть снижены.

В табл. 2 приведены для сравнения характеристики спектрометров с МП «Гранд-СВЧ» и Agilent MP-AES 4210 [8]. Видно преимущество комплекса «Гранд-СВЧ» по ряду показателей. Во-первых, применение разработанного СВЧ резонатора позволяет изменять такие параметры, как мощность плазмы и объемный расход газов в горелке, которые влияют на условия возбуждения атомов и атомных ионов (температура плазмы, время нахождения аэрозоля пробы в зоне нагрева плазмы и др.) в широких пределах и позволяют выбрать их оптимальные значения для анализа проб с различными матрицами. Известно, что снижение потока газа распылителя до минимальных значений, при которых еще формируется аэрозоль (как правило, 0.3 л/мин) приводит к перераспределению интенсивностей спектральных линий: интенсивность ионных линий возрастает, а атомных – снижается. При увеличении мощности плазмы повышается ее температура, что существенно проявляется при анализе проб с концентраций элементов в растворе от сотен мг/л и выше, а особенно – при наличии в пробе матрицы легкоионизируемого элемента. Эффект увеличения температуры плазмы проявляется в виде снижения падения интенсивности аналитической



Рис. 11. Зависимость отношения измеренной концентрации Fe к аттестованному значению концентрации от номера измерения спектра, регистрируемого каждые 3 минуты в течение 6 часов со временем интегрирования спектра 10 с.

Fig. 11. Dependence of the ratio of the measured Fe concentration to the certified concentration value on the spectrum measurement number recorded every 3 minutes for 6 hours with a spectrum integration time of 10 s.

Таблица 1

Пределы обнаружения комплекса «Гранд-СВЧ», Agilent MP 4100, ИСП-АЭС с аксиальным обзором плазмы и ПААС компании PerkinElmer, выраженные в мкг/л.

Table 1

The detection limits of the "Grand-MP", Agilent MP 4100, ICP-AES with an axial view of the plasma and the Flame AAS of PerkinElmer All detection limits are given in micrograms per liter (ppb).

Аналитическая линия, нм	«Гранд-СВЧ»	Agilent MP 4100 [6]	ИСП-АЭС [7]	ПААС [7]
Ag I 328.0	0.6	0.5	0.6	1.5
As I 234.98	52.5	60	1	150
Al I 396.15	1.6	1.3	1	45
B I 249.77	0.6	0.6	1	1000
Ba II 455.4	0.2	0.2	0.03	15
Be I 234.86	0.2	0.1	0.09	1.5
Cd I 228.80	1.2	1.4	0.1	0.8
Co I 345.35	4	н.д.	0.2	9
Cr I 428.97	0.3	0.5	0.2	3
Cu I 324.75	0.7	0.6	0.4	1.5
Fe II 259.93	1.2	1.6	0.1	5
Mg II 279.55	0.11	0.12	0.04	0.15
Mn II 257.61	0.3	0.25	0.1	1.5
Ni I 341.47	1.8	1.3	0.5	6
Pb I 283.30	4.5	4.4	1	15
Sb I 206.83	9	12	2	45
Se I 196.02	6	7	2	100
V II 309.31	0.4	0.2	0.5	60
Zn I 213.85	2.8	3.2	0.2	1.5

Примечание: «н.д.» – в цитируемом источнике не приводятся значения предела обнаружения для элемента.

Note: "н.д." – in the cited source the values of the detection limit for the element are not given.

Таблица 2

Параметры спектрометров с МП «Гранд-СВЧ» и Agilent MP-AES 4210

Table 2

The parameters of the "Grand-MP" and Agilent MP-AES 4210

Параметры	«Гранд-СВЧ»	Agilent MP 4210 [8]
Мощность СВЧ, Вт	900-1400	1000
Поток азота		
– охлаждающий, л/мин	10-14	Фиксированный – 20
– промежуточный, л/мин	0.2-1	Фиксированный – 1.5
– распылителя, л/мин	0.3-1	0.3-1
Обзор плазмы	Аксиальный	Аксиальный
Время стабилизации плазмы до измерений, с	0	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	0.010 (250 нм)	0,05 (250 нм)
Детектор	CCD 1 × 57344 пикселей	CCD 538 × 128 пикселей
Линейный динамический диапазон градуировочного графика	10 ⁵	10 ⁴
Максимальная минерализация пробы, % мас.	10	1.5

линии при росте содержания легкоионизируемого элемента в пробе. Во-вторых, одновременная регистрация спектра во всём рабочем спектральном диапазоне значительно сокращает время анализа пробы. Спектрометр одновременно регистрирует весь спектральный диапазон в области 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 5 порядков концентраций при использовании одной линии, с возможным расши-

рением до 7 порядков с добавлением линии меньшей интенсивности, что значительно превышает показатели Agilent MP-AES 4210 (4 порядка), ПААС (2-3 порядка) и соответствует современным атомно-эмиссионным спектрометрам с ИСП. Следует так же отметить возможность работы горелки с высокосолевыми растворами с общей минерализацией до 10 % мас., что значительно превосходит показатель спектрометра Agilent MP 4210. При введении 10 % мас. раствора железа в течение 10 минут не наблюдались нестабильность плазмы и наличие следов отложения солей на горелке. Гибкие настройки мощности и расходов газов позволяют подобрать условия анализа даже самых сложных матриц, в том числе и органических растворов [9].

Заключение

Разработан источник микроволновой плазмы на основе магнетрона с частотой 2450 МГц и СВЧ резонатора с модой высокого порядка (плазмообразующий газ – азот), позволивший получить плазму осесимметричной формы с пространственной структурой аналогичной ИСП факелу. На основе этого источника и спектрометра «Гранд-2» создан спектральный комплекс «Гранд-СВЧ» с защитным химическим боксом для анализа растворов токсичных веществ.

Комплекс регистрирует спектральный диапазон 190 до 780 нм одновременно, что позволяет параллельно определять до 72 элементов в пробе с концентрациями от единиц мкг/л до десятков г/л. Диапазон линейности градуировочного графика составляет, как правило, пять порядков концентраций при использовании одной спектральной линии, что соответствует диапазону спектрометров ИСП, и существенно превышает диапазоны пламенных атомно-абсорбционных спектрометров с 2-3 порядками и Agilent MP-AES 4210 с 4 порядками. Пределы обнаружения не уступают спектрометрам с микроволновой плазмой Agilent MP-AES 4100, пламенным атомно-абсорбционным спектрометром и очень близки к современным ИСП спектрометрам с радиальным обзором. Долговременная стабильность аналитического сигнала, измеренного в течение 6 часов без использования внутреннего стандарта, составляет не более 2 %. Всё это в сочетании с высокой скоростью анализа и возможностью работы с высокосолевыми пробами до 10 % мас. делает «Гранд-СВЧ» достойным конкурентом пламенных атомно-абсорбционных спектрометров Agilent MP-AES 4100, 4200, 4210 и ИСП спектрометров с радиальным обзором плазмы.

Планируется создание спектрометра «Гранд-СВЧ» в общелaborаторном варианте (без защитного бокса).

ЛИТЕРАТУРА

1. Jankowski K. J., Reszke E. *Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry*. RSC Analytical Spectroscopy Monographs. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2011. 264 p.
2. MP-AES Systems 4200. Сайт компании Agilent. [Электронный ресурс]: <https://www.agilent.com/en/products/mp-aes/mp-aes-systems/4100-mp-aes#literature> (дата обращения 30.07.2018).
3. Российский химико-аналитический портал «Anchem». [Электронный ресурс]: <http://anchem.ru/forum/read.asp?id=13744&recordnum=60> (дата обращения 30.07.2018)
4. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Программа «Атом» / В.Г. Гаранин [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 121-127.
5. High-Power Microwave Induced Plasma inside an MP Torch using Emission Spectroscopy / S. Zaidi [et al.] // Characterization of a, 52-nd Aerospace Sciences Meeting, AIAA SciTech Forum, 13 January 2014. P. 1-13.
6. Башилов А.В., Рогова О.Б. Атомно-эмиссионная спектрометрия микроволновой плазмы: позиционирование, возможности, достоинства и ограничения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 81, № 1(II). С. 117-121.
7. Atomic Spectroscopy - A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System. Сайт компании PerkinElmer. [Электронный ресурс]: https://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/BRO_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf (дата обращения 30.07.2018).
8. Agilent 4210 MP-AES. Specifications. Сайт компании Agilent. [Электронный ресурс]: <http://hpst.cz/sites/default/files/attachments/5991-7245en.pdf>
9. Пелипасов О.В., Путьмаков А.Н. Анализ моторных масел с использованием спектрометра «Экспресс» и источника микроволновой плазмы // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 111-115.

REFERENCES

1. Jankowski K. J., Reszke E. *Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry*. RSC Analytical Spectroscopy Monographs, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2011, 264 p. doi:10.1039/9781849732147
2. MP-AES Systems 4200. Available at: <https://www.agilent.com/en/products/mp-aes/mp-aes-systems/4100-mp-aes#literature> (accessed 25 September 2018).
3. Rossiiskii khimiko-analiticheskii portal Anchem [Russian Chemical and Analytical Portal]. Available at: <http://anchem.ru/forum/read.asp?id=13744&recordnum=60> (accessed 25 September 2018) [in Russian].
4. Gararin V.G., Neklyudov O.A., Petrochenko D.V., Semyonov Z.V., Pankratov S.V., Vashhenko P.V. [Software atomic emission spectral analysis. Software «Atom» // Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial Laboratory. Diagnostic of Materials], 2015, vol. 81, no. 1-II, pp. 121-127 [in Russian].
5. High-Power Microwave Induced Plasma inside an MP Torch using Emission Spectroscopy / S. Zaidi [et al.] // Characterization of a, 52-nd Aerospace Sciences Meeting, AIAA SciTech Forum, 13 January 2014. pp. 1-13. doi.org/10.2514/6.2014-0393
6. Bashilov A.V., Rogova O.B. [Atomic Emission Spectrometry microwave plasma: positioning, opportunities, advantag-

es and limitations]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov*. [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2014, vol. 80, no. 5. pp. 23-28 [in Russian].

7. *Atomic Spectroscopy - A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System*. Available at: https://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/BRO_WorldLeaderAAICPM-SICPMS.pdf (accessed 25 September 2018).

8. *Agilent 4210 MP-AES*. Specifications. Available at: <http://hpst.cz/sites/default/files/attachments/5991-7245en.pdf>

9. Pelipasov O.V., Putmakov A.N. [Spectrometer "Express" and the source of microwave plasma for analysis of motor oils]. *Materialy XVI Mezhdunarodnogo simpoziuma «Primenenie analizatorov MAES v promyshlennosti»* [Proceedings of the XVI International Symposium "Application of MAES analyzers in industry"]. Novosibirsk, 2018, pp. 111-115.