

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ АВТОМАТИКИ И ЭЛЕКТРОМЕТРИИ СО РАН  
ООО «ВМК-ОПТОЭЛЕКТРОНИКА»

---

О. В. ПЕЛИПАСОВ, В. А. ЛАБУСОВ,  
А. Н. ПУТЬМАКОВ

# АТОМНО-ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ С АЗОТНОЙ МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ

Монография

НОВОСИБИРСК  
2021

УДК 681.785.5:535.33

П 246

Рецензенты:

*А. И. Сапрыкин*, д-р техн. наук, профессор,  
главный научный сотрудник Института неорганической химии  
им. А. В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН)

*В. И. Отмахов*, д-р техн. наук, профессор кафедры  
аналитической химии Национального исследовательского  
Томского государственного университета (НИ ТГУ)

**Пелипасов О. В.**

П 246 Атомно-эмиссионные спектрометры с азотной микроволно-  
вой плазмой : монография / О. В. Пелипасов, В. А. Лабусов,  
А. Н. Путьмаков. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2021. – 211 с.

ISBN 978-5-7782-4449-8

Монография посвящена исследованию и разработке источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы атмосферного давления, создаваемой в СВЧ-резонаторе, и его применению в атомно-эмиссионной спектрометрии. Созданный атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-СВЧ» с разработанным источником возбуждения спектров по своим аналитическим характеристикам (пределы обнаружения, диапазон линейности градуировочного графика, стабильность, воспроизводимость, максимальная минерализация пробы, скорость анализа) превосходит аналоги и приближается по параметрам к спектрометрам с индуктивно связанной плазмой. Основным преимуществом разработанного источника на основе микроволновой плазмы перед индуктивно связанной плазмой является тот факт, что для его работы используется не дорогостоящий высокочистый аргон из баллонов, а азот, получаемый современными генераторами азота из воздуха на месте проведения анализа.

Работа будет полезна специалистам в области аналитической химии и оптического спектрального анализа, а также аспирантам и студентам старших курсов химических и физических факультетов.

УДК 681.785.5:535.33

ISBN 978-5-7782-4449-8

© Пелипасов О. В., Лабусов В. А.,  
Путьмаков А. Н., 2021

© Новосибирский государственный  
технический университет, 2021

## ВВЕДЕНИЕ

Атомно-эмиссионная спектрометрия в настоящее время является одним из наиболее информативных и оперативных многоэлементных методов анализа веществ и материалов благодаря внедрению в оптические спектральные приборы систем регистрации спектров на основе многоэлементных твердотельных детекторов, компьютерной техники и программ обработки спектров, а также современных источников возбуждения спектров, обеспечивающих высокую временную и пространственную стабильность плазмы. Этот метод широко используется при контроле технологических процессов и готовой продукции в металлургии, машиностроении, геологии, экологии, медицине, атомной промышленности и других областях.

Для атомно-эмиссионного анализа неорганических растворов в последние 20–30 лет широкое распространение получили спектрометры с аргоновой индуктивно связанной плазмой, позволяющие определять элементы Периодической системы Менделеева (далее – Периодическая система) с пределами обнаружения на уровне 0,01–1,00 мкг/л с малой погрешностью и высокой скоростью анализа. Современные спектрометры с индуктивно связанной плазмой позволяют одновременно определять до 70 элементов в одной пробе за время < 1 мин. Метод обеспечивает линейный диапазон определяемых концентраций до 4–7 порядков и позволяет анализировать пробы с минерализацией до 20–30 %. К недостаткам таких спектрометров можно отнести их высокую стоимость (от 100 тыс. долл.) и высокие эксплуатационные затраты, связанные в основном с покупкой аргона особой частоты, расход которого составляет 10–20 л/мин. Одного стандартного 40-литрового баллона высокого давления при этом расходе газа хватает примерно на 6 ч непрерывной работы.

Однако существует класс важных практических задач, связанных с проведением анализа растворов в удаленных лабораториях, куда затруднена доставка аргона, например, в местах взятия проб отвалов горно-обогатительных комбинатов, геологических рудников либо для экспресс-мониторинга природных или техногенных вод. Следует отметить тот факт, что геологическая проба (почвы, минералы) в таких местах находится, как правило, в твердой фазе и подлежит процедуре растворения. Однако возможность получения гомогенных (однородных по объему) растворов и образцов сравнения с близкими физико-химическими параметрами может компенсировать сложность растворения проб и существенно упростить процедуру анализа. Существуют также задачи, в которых требуется определение лишь нескольких элементов, для решения которых нерационально использовать дорогостоящие методы анализа. Для решения таких задач, а также для снижения эксплуатационных затрат существующих лабораторий требуется разработка спектрометров с альтернативными источниками возбуждения спектров, которые имели бы близкие к индуктивно связанной плазме аналитические характеристики, но в качестве рабочего газа использовали бы воздух или азот, получаемый из воздуха генераторами азота на месте проведения анализа. Таким источником является микроволновая плазма (разрешенная частота – 2450 МГц), которая может быть получена с помощью компактных и недорогих современных *сверхвысокочастотных* (СВЧ) генераторов энергии мощностью 1–2 кВт.

На развитие методических и аппаратных средств получения микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного анализа существенное влияние оказали работы зарубежных ученых J. D. Cobine, H. P. Broida, C. I. Beenakker, K. Jankowski, P. W. Boumans, Q. Jin, Y. Okamoto, J. Giersz, M. R. Hammer, A. J. Schwartz и др. Среди отечественных ученых можно выделить исследования В. А. Кучумова, В. Г. Дрокова и др.

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 с волной  $H_{10}$ , на основе которого выпускаются коммерчески доступные оптические спектрометры серии Agilent MP-AES. Сравнение его характеристик с индуктивно связанной плазмой выявило следующие недостатки:

– значительные матричные влияния<sup>1</sup> на результаты определения элементов из-за меньшего объема и серповидной формы плазмы, а также низкой температуры;

– сравнительно высокие пределы обнаружения из-за высокого уровня фона (0,1 % и выше), вызванного свечением плазмообразующего газа;

– узкий линейный диапазон градуировочных графиков (не более четырех порядков);

– ограничение общей минерализации проб величиной 1 % мас., при превышении которой происходит выход из строя плазменной горелки, и др.

Кроме того, спектрометры Agilent MP-AES являются одноканальными и последовательными, что существенно увеличивает время анализа многоэлементных растворов из-за необходимости сканирования множества длин волн.

Преодоление этих недостатков и получение аналитических характеристик, близких параметрам спектрометров с индуктивно связанной плазмой, возможно за счет создания микроволновой плазмы тороидальной формы, размером, близким к индуктивно связанной плазме, в которой будет обеспечена полнота протекания процессов испарения, возбуждения и ионизации пробы. С другой стороны, быстроедействие оптического спектрометра с микроволновой плазмой может быть достигнуто за счет использования отечественных спектральных приборов серии «Гранд», в которых реализована одновременная регистрация спектра в их рабочем спектральном диапазоне высокочувствительными *многоканальными анализаторами эмиссионных спектров* (МАЭС) на основе гибридных сборок линеек фотодетекторов. Важным аспектом проведения данной работы является отсутствие коммерчески доступных отечественных спектрометров с источником возбуждения спектров с азотной микроволновой плазмой.

**Основная цель монографии** – дать систематизированное и развёрнутое изложение наиболее важных научных результатов, полученных авторами при исследовании и разработке источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы атмосферного давления,

---

<sup>1</sup> *Матрица* – компонент или совокупность компонентов, образующих данное вещество или материал и являющихся его основой. *Матричными помехами* называют влияние основного или примесного компонента пробы на интенсивность спектральной линии аналита.

а также при создании на его основе спектрометра «Гранд-СВЧ» для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов, и проанализировать результаты использования спектрометра при решении ряда аналитических задач.

Авторы выражают благодарность своим коллегам – К. Н. Чернову, В. М. Боровикову, Д. О. Селюнину, И. Д. Бурумову, О. А. Неклюдову, З. В. Семёнову, А. С. Халфину, И. А. Зарубину, В. Г. Гаранину, М. С. Саушкину, В. С. Шабанову, А. В. Борисову, А. С. Паку, Е. В. Поляковой – за плодотворную совместную работу, а также профессору П. Е. Твердохлебу – за полезные обсуждения цели, задач и научных результатов исследования.

---

---

## Глава I

# ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЕ КАК ИСТОЧНИКЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ РАСТВОРОВ

---

---

Термин *микроволновая плазма* (МП) объединяет плазменные образования, полученные в различных СВЧ-устройствах. Микроволновой обычно называют плазму, создаваемую с помощью электромагнитных волн с частотой, превышающей 300 МГц. Разрешенными для промышленных, медицинских и научных применений являются частоты 460, 915, 2450, 5800, 22 125 МГц. В настоящее время разработаны многочисленные СВЧ-устройства для получения МП, среди них наиболее распространенным является СВЧ-резонатор, конструкция которого определяет структуру электромагнитного поля, энергетическую эффективность устройства, широкополосность, уровни минимальной и максимальной мощности.

Создание *источника возбуждения спектров* (ИВС) с МП было тесно связано с успехами в разработке радиолокационной техники, в частности источников электромагнитных волн СВЧ-диапазона – магнетронов, работающих на частоте  $\sim 2,5$  ГГц. Дальнейшее развитие СВЧ-техники создало необходимые предпосылки для применения этих устройств в различных областях науки и техники, в том числе для генерации МП, используемой в качестве ИВС в атомно-эмиссионном спектральном анализе. В настоящее время СВЧ-плазмотроны широко используются для генерации квазиравновесной и неравновесной плазмы для различных применений: для создания активной среды в газоразрядных лазерах и источниках света, в химии плазмы и аналитической химии и т. д.

Микроволновая плазма имеет некоторые преимущества перед другими типами плазмы [1]:

- простота получения плазмы как с высоким ( $> 1 \text{ Вт/см}^3$ ), так и с малым ( $\ll 1 \text{ Вт/см}^3$ ) удельным энергозатратам;
- широкая область рабочих давлений;
- возможность создания как квазиравновесной, так и существенно неравновесной плазмы;
- простота управления внутренней структурой разряда путем изменения электродинамических характеристик устройства ввода СВЧ-энергии в плазму;
- возможность создания плазмы в безэлектродных (отсутствует загрязнение объема и образцов продуктами эрозии электродов) и электродных системах;
- возможность создания плазмы в малых и больших объемах, включая свободное пространство;
- возможность совместного воздействия плазмы и электромагнитного поля на объекты в плазме для увеличения эффективности процесса.

Для получения МП используются технические приемы и устройства с распределенными параметрами, характерные для СВЧ-диапазона (в отличие от более низких частот). Плазма может быть создана при давлениях от  $10^{-5}$  атм до атмосферного в импульсном и непрерывном режимах работы, используемые средние мощности лежат в диапазоне от единиц ватт до сотен киловатт.

## 1.1. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ИВС НА ОСНОВЕ МП

Впервые в лабораторных условиях МП была получена в середине XX века в экспериментах при взаимодействии электромагнитных полей с различными газами, такими как Ag, He, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, воздух и др. Источники возбуждения спектров с МП использовались в качестве источников излучения для *атомно-эмиссионной спектроскопии* (АЭС), а также в качестве источников ионов для *масс-спектрометрии* (МС).

Источники возбуждения спектров с МП разделяют, как правило, на две группы: 1) в соответствии с методом передачи энергии СВЧ-волны к плазме – емкостная и индуктивная связь; 2) в соответствии с формой плазмы и ее положением в пространстве. Впервые МП с емкостным типом

связи была разработана Кобином и Уилбуром в 1951 году [2]. *Емкостная микроволновая плазма* (*СМР* – от англ. *Capacitive Microwave Plasma*) возбуждалась на острие центрального электрода коаксиального кабеля и представляла собой факел размером с пламя настольной восковой свечи. Наиболее широко используемым типом МП является так называемая *микроволновая индукционная плазма* (*МІР* – от англ. *Microwave Induced Plasma*), которая создается посредством индуктивной передачи энергии от стоячих волн в резонаторе и поддерживается в кварцевой или керамической трубке, которая находится внутри резонатора. Первое применение в области АЭС-анализа с использованием *МІР* было опубликовано Бройдом в 1952 году [3].

В 1960-х годах применение *СМР* было сфокусировано на элементном анализе, что в результате привело к разработке в 1968 году Центральной исследовательской лабораторией Hitachi коммерческого спектрометра с МП [4, 5]. В следующем десятилетии были созданы два коммерческих спектрометра – Hitachi 300 UHF Plasma Scan и ARL 31000. Разработанные ИВС на основе *СМР*-разряда не смогли сравниться с бурно развивающимся на тот момент времени методом *индуктивно связанной плазмы* (ИСП) из-за сильного проявления эффекта матричных (межэлементных) влияний и более высоких *пределов обнаружения* (ПО) [6].

Значительное развитие СВЧ-плазмотронов началось с 1960-х годов, когда МакКормик и др. [7] использовали СВЧ-плазмотрон для газохроматографического детектора при контроле интенсивности электронных спектров излучения элюированных органических соединений в газе-носителе аргоне. Детектор имел высокую чувствительность и селективность, быстрый отклик и широкий динамический диапазон.

В 1976 году Бенаккер разработал компактный СВЧ-резонатор с волной  $TM_{010}$ , в котором поддерживалась стабильная форма плазмы атмосферного давления с применением аргона или гелия в качестве плазмообразующего газа [8].

Резонатор Бенаккера  $TM_{010}$  (рис. 1) использовали в качестве источника света в комбинации с различными системами ввода пробы, в том числе с системами десольватации [9] и спектрометрами [10]. Стоит отметить, что резонатор Бенаккера применялся для возбуждения и ионизации как металлов, так и неметаллов и продолжает использоваться до сих пор в хроматографах в составе детектора. Основным недостатком разработанного ИВС для применения его в АЭС-анализе

стала ограниченная энергия СВЧ-поля, которая не превышала в пересчете на электрическую мощность 500 Вт. Такой мощности недостаточно для эффективного возбуждения атомов и молекул исследуемых элементов, особенно при анализе солевых растворов, содержащих щелочные и щелочно-земельные металлы. Повышение поглощаемой плазмой энергии приводило к изменению структуры плазмы, ее расслоению и хаотическому движению внутри горелки, дальнейшему повреждению как самой горелки, так и резонатора [11].

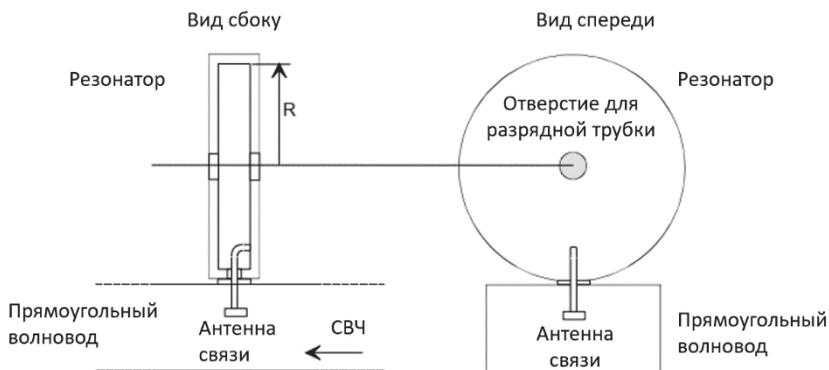


Рис. 1. Резонатор Бенаккера  $TM_{010}$  [8]

После работы Боуманса [12], вышедшей в свет в 1975 г., в которой он сравнил аналитические характеристики *СМР* с характеристиками *ИСП*, интерес к *МП* как к источнику света для *АЭС* в значительной степени погас. Боуманс показал, что *ИВС* с *МП* обладают значительно худшими аналитическими характеристиками, чем с *ИСП*: в них сильнее проявляются матричные влияния и значительно выше пределы обнаружения. В работе Боуманса отмечалось также, что одним из серьезных недостатков применения *МП* в качестве *ИВС* является существенное влияние третьих элементов, в частности добавок *легкоионизируемых элементов* (*ЛИЭ*).

Начиная с 1980 года, судя по научным публикациям, интерес к источникам *МП* вновь возрос. В основном это связано с тем, что были усовершенствованы конструкции *ИВС*, которые позволили более эффективно использовать и атомизировать аэрозоль пробы, а также были улучшены их аналитические характеристики, в том числе из-за применения новых фотодетекторов и спектрометров [13].

В 1990-х годах были успешно внедрены различные методы введения образцов в МП, к которым можно отнести ультразвуковые распылители, системы десольватации, электротермического или искрового испарения и др. [14].

В СССР работы по созданию СВЧ-плазмотронов также проводились и были направлены в основном на получение управляемой термоядерной реакции, термохимических реакторов и др. [1, 15]. Для АЭС-анализа растворов в 1980-х годах группой В. А. Кучумова был разработан СВЧ-плазмотрон на основе *СМР* [16]. Конструктивно плазмотрон (рис. 2) представлял собой двойную коаксиальную трубу, которая с помощью волноводно-коаксиального перехода соединялась с прямоугольным волноводом, по которому СВЧ-волна подводилась в разрядную камеру [17]. В качестве плазмообразующего газа использовался азот, а в качестве газа, транспортирующего аэрозоль пробы, – аргон. СВЧ-энергия посредством коаксиально-волноводного перехода передается от магнетрона в цилиндрический коаксиальный плазмотрон, где благодаря закручиванию потока газа в нижней части камеры возникает МП в зазоре между внешним проводником и торцом центрального закороченного электрода. Микроволновая плазма стабилизируется в виде плазмоида, отделенного от холодной стенки камеры, и из-за аксиально направленного потока газа, транспортирующего аэрозоль пробы, приобретает форму тороида. Исследования пространственного распределения интенсивности излучения различных компонентов плазмы показали, что формируемая плазма пространственно неоднородна. Полученные пределы обнаружения составляют около 0,05–0,50 мг/л.

В конце 1980-х годов группой В. Г. Дрокова был разработан 2,5 кВт цилиндрический ИВС на основе *СМР* с вихревой стабилизацией плазмы обратным вихрем в горелке сложной формы, который применяется в настоящее время для сцинтилляционной АЭС авиационных масел [18, 19].

Аналитическая спектрометрия с МП приобрела новое качество при анализе следов элементов с 1981 года, когда Дуглас и Фрех [21] применили СВЧ-плазму в качестве источника ионов для масс-спектрометрии. В 1990 году в Центральной исследовательской лаборатории Hitachi группой Окамото [22] разработан СВЧ-резонатор с бегущей волной для применения в качестве источника излучения и источника ионов для АЭС и МС (рис. 3). Плазма в резонаторе Окамото подерживала стабильную кольцевую форму при атмосферном давлении

азота и мощности  $\sim 1$  кВт. Опубликованные характеристики ИВС оказались несколько хуже, чем получаемые на коммерческих источниках с ИСП на тот момент времени. В 1994 году был выпущен масс-спектрометр с источником азотной микроволновой плазмы Hitachi P-6000.

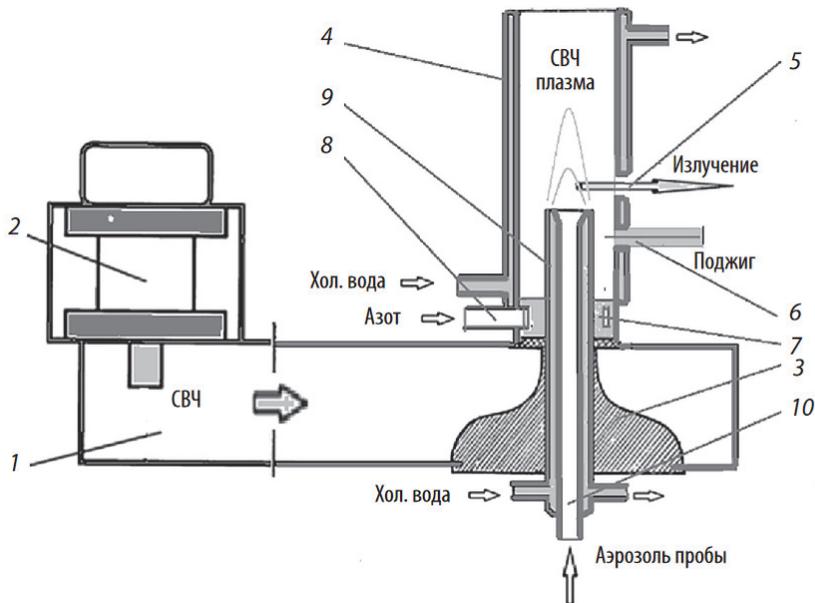


Рис. 2. Схема плазмотрона:

1 – волновод прямого сечения; 2 – магнетрон; 3 – коаксиально-волноводный переход; 4 – цилиндрическая разрядная камера; 5 – отверстие для вывода излучения плазмы к спектрометру; 6 – отверстие для искрового поджига; 7 – завихритель; 8 – патрубок тангенциальной подачи газа (азота); 9 – центральный полый электрод; 10 – патрубок подачи потока аргона, транспортирующего аэрозоль пробы в плазму; 11 – герметичное уплотнение коаксиальной части плазмотрона; 12 – кварцевое окно

В качестве плазмообразующих газов в резонаторе Окамото использовались как молекулярный азот, так и атомарный газ гелий – He [20], который применяли при анализе неметаллов (элементы VII группы Периодической системы: фтор (F), хлор (Cl), бром (Br), иод (I) и астат (At)). Температура гелиевой МП выше температуры аргоновой МП из-за высокой энергии ионизации гелия (He – 24,47 эВ; Ar – 15,76 эВ) и меньшей массы атома (He – 4 а. е. м.; Ar – 39,9 а. е. м.), а значит, возбуждение галогенов с высокой энергией возбуждения и высоким потенциалом ионизации в гелиевой МП более эффективно.

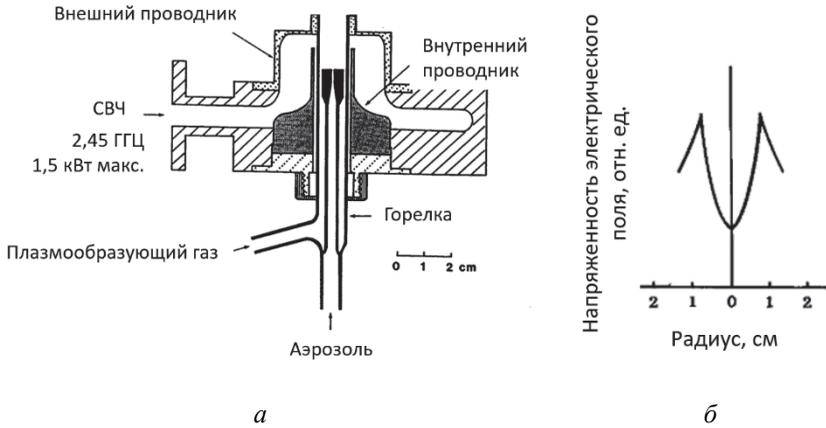


Рис. 3. Схема резонатора Окамото [20] (а) и распределение электрического поля в резонаторе (б)

Среди исследований последних двадцати лет следует выделить разработку группой Янковски ИВС с аргонной плазмой тороидальной формы [10, 11, 23, 24]. Плазма в разработанном ИВС (рис. 4) формируется в однородном поле волны  $H$ -типа внутри кварцевой трубки с использованием специальных кабелей (рис. 4, а).

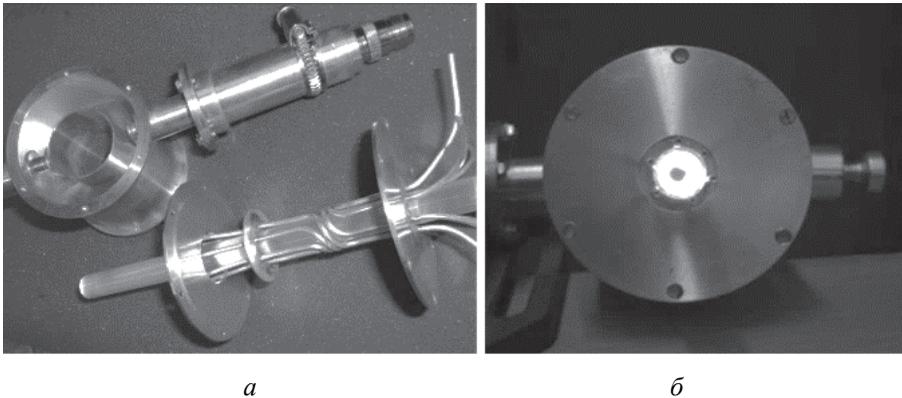


Рис. 4. ИВС (а) и аргонная МП (б), возбуждаемая в однородном поле  $H$ -типа внутри кварцевой трубки [10, 11, 23, 24]

Такой плазмотрон стабильно работает с использованием аргона или гелия в качестве плазмообразующего газа с расходом 1–2 л/мин при

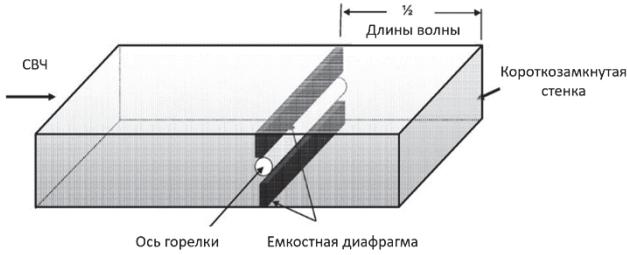
уровне мощности до 300 Вт. Полученные пределы обнаружения для некоторых металлов составляют 6–35 мкг/л, что хуже получаемых в методе ИСП [24]. Другими недостатками конструкции являются деградация материала горелки из-за воздействия плазмы на ее стенки и появление спектральных линий кремния (Si) в спектре.

В 2007 году М. Хаммером была предложена и испытана новая конструкция СВЧ-плазмотрона для возбуждения азотной МП при подводимой к плазме мощности 1 кВт. Для возбуждения МП использовался прямоугольный СВЧ-резонатор с волной  $H_{10}$ , в котором была установлена металлическая диафрагма с эллиптическим окном (рис. 5, а, б).

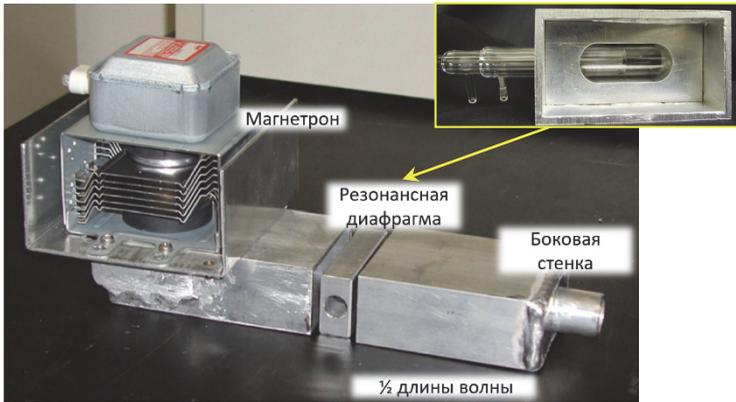
Резонансная диафрагма использовалась для увеличения напряженности магнитного и электрического поля с целью повышения температуры и стабильности горения МП [26]. Хаммер для возбуждения МП использовал не электрическое поле волны  $H_{10}$ , вектор которого перпендикулярен широким стенкам резонатора, а магнитное поле, вектор которого перпендикулярен узким стенкам резонатора (рис. 5, в), вдоль которых в нем установлены резонансная диафрагма и горелка. В соответствии с законом Фарадея (закон электромагнитной индукции) ток высокой частоты создает переменное магнитное поле. Под действием переменного магнитного поля внутри горелки создается вихревое электрическое поле, силовые линии которого представляют собой замкнутые окружности. Непосредственно электрическое поле возбуждает и поддерживает МП.

Разработанный Хаммером ИВС был внедрен в коммерческих спектрометрах Agilent MP-AES 4100 в 2011 году [25]. За несколько лет около 1000 лабораторий по всему миру стали обладателями этого оборудования. Проводится довольно большая работа по расширению номенклатуры объектов анализа и созданию методик выполнения измерений, реализуемых с помощью метода МП-АЭС [27–29]. С момента выпуска первого серийного образца спектрометра прошло две модернизации до моделей 4200 и 4210 соответственно, затронувшие в основном СВЧ-резонатор и горелку.

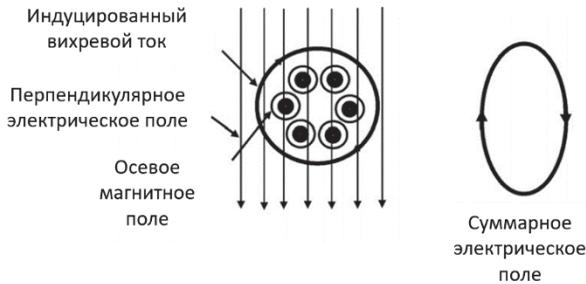
Источник возбуждения спектров с МП Agilent MP-AES 4100, в отличие от аргоновой ИСП и *пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии* (ПААС), очень чувствителен к качеству вводимых сред и материалу горелок. Так, из-за распространенных в СВЧ-поле эффектов локальных перегревов спектрометр Agilent MP-AES 4100 лимитирован по максимальной минерализации анализируемых растворов – не более 1–3 % мас. [30].



а



б



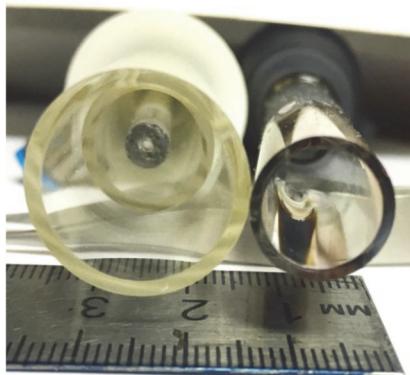
в

Рис. 5. Резонатор Хаммера, используемый в коммерческих спектрометрах Agilent MP-AES 4100 [25]:

а) схема основных элементов прямоугольного резонатора; б) фотография резонатора с установленным магнетроном и внутренней эллиптической диафрагмой; в) направление векторов поля внутри диафрагмы

Кроме того, значительно больше внимания по сравнению с другими спектрометрами нужно уделять тому, чтобы на горелке не происходило «высаливания» (образования слоя твердых частиц после испарения пробы в МП на внутренней поверхности горелки, которые в СВЧ-поле являются центрами локальных нагревов), а анализируемые растворы не содержали бы взвешенных частиц. Иначе «расход» горелок становится катастрофическим. Также спектрометр Agilent MP-AES 4100 предъявляет особые требования к качеству кварца горелки – более жесткие, чем для спектрометров с ИСП.

Для формирования МП и возбуждения аэрозоля пробы была разработана специальная трехщелевая кварцевая горелка, похожая на горелку ИСП, но имеющая гораздо меньший размер: внешняя кварцевая трубка горелки имеет диаметр около 12 мм, тогда как ИСП-горелка – 18–21 мм (рис. 6, а, б). Плазма, получаемая в спектрометрах Agilent MP-AES 4100 (рис. 7), имеет форму незавершенного тороида, что не позволяет эффективно нагревать весь аэрозоль и нередко приводит к образованию солевых отложений на горелке и ее перегреву и разрушению, о чем неоднократно сообщалось на профильных ресурсах (рис. 6, в) [31].



а



б



в

*Рис. 6.* Кварцевая горелка спектрометра Agilent MP-AES 4100 в сравнении с ИСП-горелкой (а, б) и кварцевые горелки, поврежденные в результате образования слоя твердых частиц на поверхности (в) [31]



Рис. 7. Форма микроволновой азотной плазмы спектрометра Agilent MP-AES 4100 при аксиальном способе наблюдения [32]

Несмотря на усилия компании Agilent, полностью устранить данную проблему пока не удалось. Еще одним недостатком этих коммерческих приборов является последовательное определение элементов (время измерения одной спектральной линии элемента занимает от 3 с) из-за использования для регистрации спектров сканирующего монохроматора, что существенно увеличивает время анализа, однако, с другой стороны, снижает стоимость оборудования.

В 2016 году был разработан ИВС с азотной МП с использованием СВЧ-резонатора, внутри которого установлен *диэлектрический элемент* (ДЭ). Этот ИВС получил название МІСАР (от англ. *Microwave-sustained Inductively Coupled Atmospheric-pressure Plasma*) [33, 34]. Диэлектрический элемент, по мнению разработчиков, выполняет роль индуктора (аналогия с ИСП) благодаря току смещения, протекающему внутри него. Цилиндрический СВЧ-резонатор, внутри которого установлен ДЭ, изготовленный из керамики  $Al_2O_3$ , соединен с прямоугольным волноводом, в широкой стенке которого установлен магнетрон (рис. 8). Связь волновода с резонатором осуществляется с помощью окна связи, расположенного перпендикулярно широкой стенке прямоугольного волновода.

Микроволновая плазма возбуждается в трехщелевой кварцевой горелке ML155020 (Meinhard) от ИСП-спектрометра, имеет кольцевую (тороидальную) форму (рис. 9). Полученная МП имеет больший по сравнению с МП Хаммера объем, что увеличивает устойчивость/стабильность плазмы (сохранение параметров температуры, электронной

концентрации, размера и формы) и соответственно снижает матричные влияния [35]. Относительная удаленность МП от стенок горелки также способствует минимальному риску ее разрушения, в отличие от горелки Agilent MP-AES 4100.

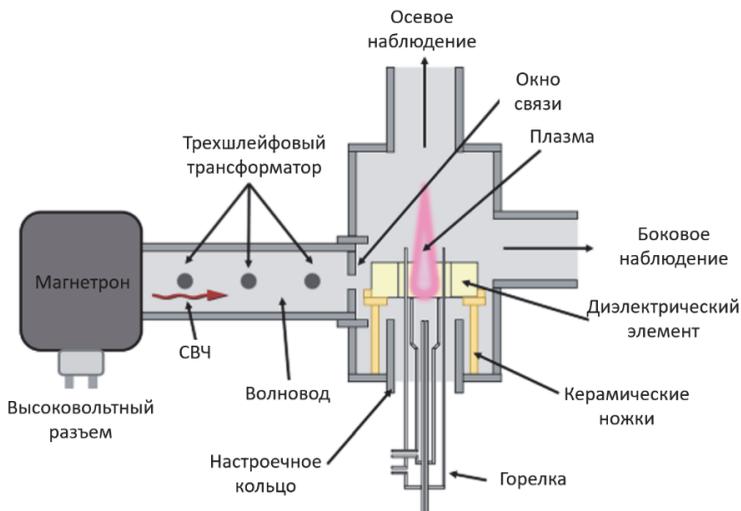


Рис. 8. Источник возбуждения спектров МІСАР [33, 34]

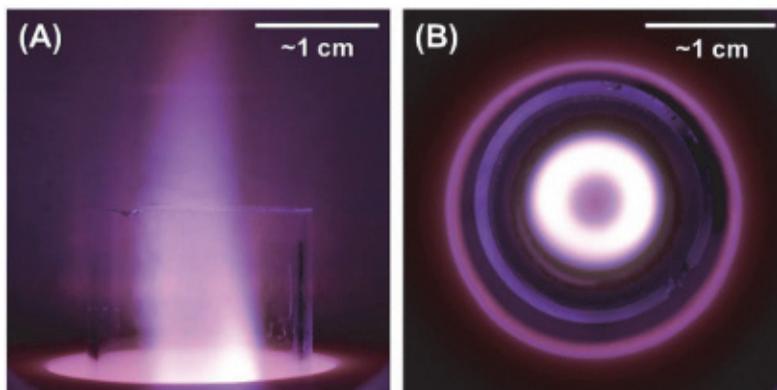


Рис. 9. Фотографии азотной МП, возбуждаемой в МІСАР

Максимальная мощность ИВС достигает 1,5 кВт. ИВС показал сравнимые с резонатором Хаммера аналитические характеристики, но применения в коммерческих приборах на сегодняшний день не нашел.

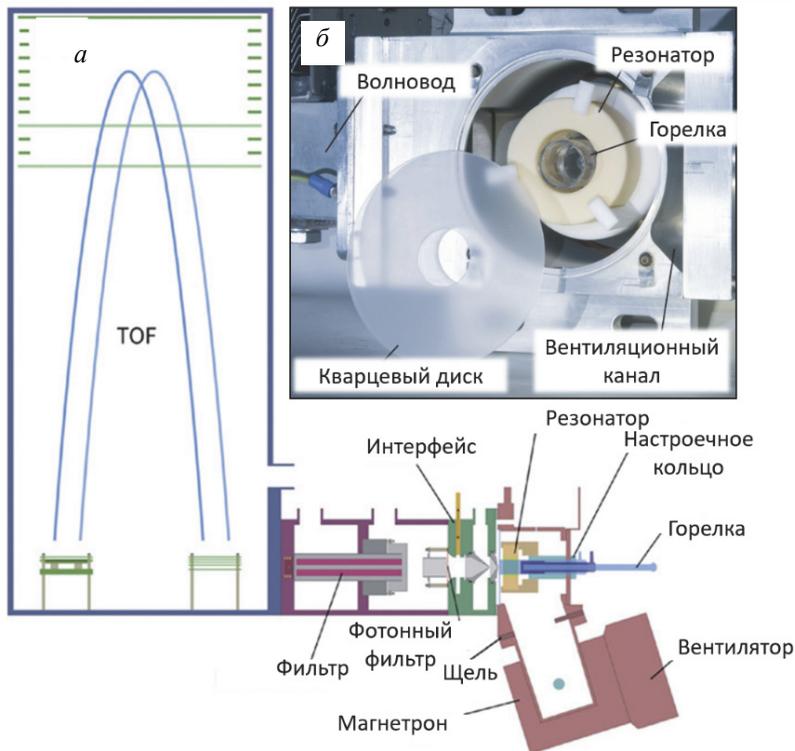


Рис. 10. МІСАР с времяпролетным масс-спектрометром (а) и фотография СВЧ-резонатора с установленным ДЭ (б) [36]

Источник ионов МІСАР с времяпролетным масс-спектрометром (рис. 10) показал сравнимые с аргонной ИСП пределы обнаружения, что делает его перспективным для коммерческого использования источником не только ионов для МС, но и излучения для АЭС.

## 1.2. ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАЗМЫ В СВЧ-ПОЛЕ

Микроволновая плазма при использовании ее в качестве ИВС должна удовлетворять ряду критериев. Температура плазмы, уровень мощности, время пребывания частиц пробы в плазме должны быть достаточными для испарения всех капель, попавших в плазму, а также для атомизации частиц пробы и возбуждения атомов образца. Введение образца не должно дестабилизировать плазму или приводить к ее «гашению».

Для снижения флуктуаций аналитического сигнала желательно вводить в плазму аэрозоль, размеры частиц которого изменяются в узких пределах, а для уменьшения ПО желательно максимально повышать концентрацию частиц аэрозоля. Форма плазмы должна быть такой, чтобы обеспечить пространственное разделение интенсивностей аналитических линий и спектрального фона самой плазмы, обусловленного излучением плазмообразующего газа [37]. Использование ИВС с МП ограничивается сложностью эффективного ввода образцов. Аэрозоль в такой плазме подвергается практически моментальному нагреву и, следовательно, расширению. Это расширение создает градиент давления, отклоняющий поток пробы от горячего ядра плазмы, что приводит к уменьшению эффективности нагрева и использования аэрозоля. В 1960-е годы Гринфилд и его коллеги признали эту проблему и пришли к выводу, что она может быть преодолена путем формирования тороидальной формы плазмы с несколько более холодным центральным ядром [14, 37]. Решающее влияние на стабильность плазмы, эффективность атомизации и возбуждения пробы оказывает динамика газовых потоков, которая зависит от конструкции и качества изготовления горелки (отсутствие искажения цилиндрической формы кварцевой или керамической трубки, соосность газовых потоков и т. д.).

Микроволновая плазма является результатом ионизации нейтральных атомов и молекул газа. Существует несколько механизмов, описывающих поглощение СВЧ-энергии заряженными частицами плазмы. При возникновении небольшого числа свободных электронов (в дальнейшем будем называть их затравочными, или первичными), которые образуются в результате воздействия на инертный газ высоковольтной искры, лазерного пробоя, ионизирующего излучения и прочего, электроны приобретают энергию в электрическом поле и неизбежно сталкиваются с нейтральными атомами и молекулам. Первичные электроны ионизируют атомы и молекулы газа, что приводит к образованию новых (вторичных) электронов. В то же время первичные и вторичные электроны могут погибнуть в результате объемной рекомбинации и диффузии из области электромагнитного поля (например, на стенку горелки). Если скорость образования электронов больше скорости их «гибели», то концентрация электронов лавинообразно нарастает и происходит пробой газа, в результате чего и загорается плазма.

Такие важнейшие свойства МП, как электропроводность и способность поглощать энергию электромагнитных полей, определяются не всеми заряженными частицами, а преимущественно свободными электронами. Когда в газе имеется достаточно много электронов, роль ионов в поведении и свойствах плазмы существенно уменьшается. Дело в том, что под действием одной и той же силы со стороны электрического поля массивный ион движется гораздо медленнее, чем легкий электрон, и поэтому не может сколько-нибудь эффективно участвовать в процессе получения и переноса энергии от СВЧ-поля. Случайные столкновения электронов с нейтральными атомами и молекулами перераспределяют избыточную кинетическую энергию, и весь «ансамбль частиц» становится горячим. Обычно кинетическая энергия частиц получается довольно высокой, и температура МП достигает 3000–6000 К. Несмотря на это, доля ионов среди тяжелых частиц в низкотемпературной плазме слишком мала для влияния на данный процесс.

Переменное СВЧ-поле сообщает свободным электронам энергию (рис. 11). Они, наряду с хаотическим тепловым движением, под действием переменного электрического поля совершают систематические свободные колебания (перемещения в пространстве), и именно это обстоятельство определяет большинство свойств и закономерностей МП. Получив энергию переменного электрического поля, электроны ускоряются вдоль силовых линий электрического поля  $\vec{E}$ , упруго сталкиваются с нейтральными атомами и молекулами газа, а также возбуждают и ионизируют их при неупругих соударениях. Возбужденные в столкновительных процессах частицы излучают фотоны.

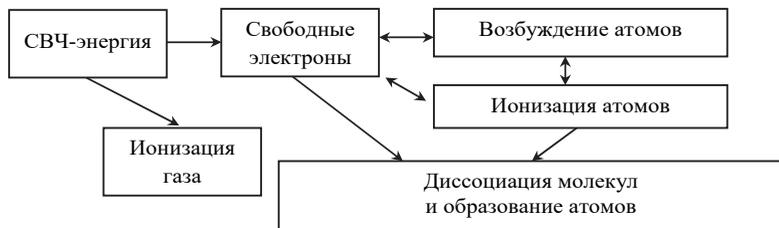


Рис. 11. Механизмы взаимодействия СВЧ-поля с заряженными частицами, образующими плазму

Ускорение электронов и механизмы обмена энергией при столкновениях в высокочастотных полях были подробно обсуждены Браунном [10]. При пониженном давлении (до 50 Торр) тяжелая частица в

плазме будет испытывать около  $10^7$  столкновений, перед тем как произойдет ее возбуждение. При атмосферном давлении частота столкновений электронов с атомами и ионами настолько велика, что требуется увеличение мощности СВЧ-поля для поддержания процесса ионизации газа.

Средняя мощность, поглощаемая электроном, описывается выражением

$$P = \left( \frac{e^2 E_{\max}^2}{2mv} \right) \left( \frac{v^2}{v^2 + \omega^2} \right), \quad (1)$$

где  $e$  и  $m$  – соответственно заряд и масса электрона;  $E_{\max}$  – максимальная амплитуда электрического поля;  $v$  – частота столкновений между электроном и атомами газа;  $\omega$  – частота поля.

Из уравнения (1) следует, что только очень ограниченная часть энергии может поглощаться непосредственно атомами и ионами плазмы, учитывая их значительную массу и короткий период времени колебания электромагнитного поля до того момента, когда ускоряющее поле изменит свою полярность.

Токи, протекающие в наружной части плазмы, создают магнитное поле, силовые линии которого являются концентрическими окружностями с центром на оси проводника. В результате увеличения силы тока возрастает индукция магнитного поля, а форма силовых линий при этом остается прежней. Поэтому в каждой точке внутри проводника производная  $\partial \vec{B} / \partial t$  направлена по касательной к линии индукции магнитного поля. Следовательно, линии также являются окружностями, совпадающими с линиями индукции магнитного поля.

Изменяющееся магнитное поле по закону электромагнитной индукции

$$\text{rot } \vec{E} = \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2)$$

создает электрическое индукционное поле, силовые линии которого представляют собой замкнутые кривые вокруг линии индукции магнитного поля. Вектор напряженности индукционного поля в близких к оси проводника областях направлен противоположно вектору напряженности электрического поля, создающего ток, а в дальних – совпадает с ним.

Плотность тока уменьшается в приосевых областях и увеличивается вблизи поверхности проводника, т. е. возникает скин-эффект. Результатом этого является то, что ток в плазме уменьшается экспоненциальным образом от внешней границы к ядру.

Толщина скин-слоя описывается уравнением [10]

$$\Delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \mu \sigma f}}, \quad (3)$$

где  $\mu$  – магнитная проницаемость среды;  $\sigma$  – проводимость плазмы;  $f$  – частота возбуждающего электромагнитного поля.

Как видно из уравнения (3), глубина скин-слоя уменьшается по мере увеличения частоты возбуждающего поля. Аналогичный эффект возникает и в ИСП, но для ИСП частота возбуждающего поля составляет 27 или 40 МГц против 2450 МГц для МП (в 62 раза выше). Характерная толщина скин-слоя для аргоновой ИСП составляет около 2 мм, тогда как для аргоновой МП при такой же проводимости плазмы – менее 0,1 мм [9].

Отличительной особенностью МП является то, что свободные электроны приобретают кинетическую энергию по всему объему плазмы, находящемуся в СВЧ-поле, что способствует более однородному нагреву плазмы. Поскольку размер плазмы определяется толщиной скин-слоя, зависящей от частоты СВЧ-поля и электропроводности газа, использование аргона в качестве плазмообразующего газа имеет ограничение по максимальной, поглощаемой МП энергии, которая составляет в пересчете на электрическую мощность около 100–300 Вт. Относительно низкая энергия плазмы при такой мощности приводит к недостаточной эффективности атомизации пробы и существенным матричным влияниям. Увеличение мощности свыше ~ 200–300 Вт приводит к появлению неустойчивой формы горения плазмы [38], выраженной в расслоении плазмы на два или более плазменных шнура – эффект филаментации (от англ. *filamentation*) (рис. 12), причем с увеличением подводимой к МП мощности наблюдается рост числа нитей [15, 39, 40].

Обнаруженное явление расслоения плазмы на шнуры аналогично процессу развития ионизационно-перегревной неустойчивости из-за скин-эффекта [1, 39]. Теоретическое исследование ионизационно-перегревной неустойчивости МП было проведено в работах [41–43]. Согласно проведенным экспериментам [44–46] плазменные нити ориентированы вдоль вектора напряженности электрического поля. Нитевидная

МП [47] внутри горелки начинает расширяться и хаотически двигаться, что в конечном итоге приводит к перегреву горелки и ее разрушению. Неустойчивость МП также сказывается на эффективности возбуждения аэрозоля пробы.

Исследование аргоновой МП, создаваемой в СВЧ-резонаторе с модой  $H_{10}$ , где МП ориентирована вдоль вектора напряженности электрического поля, подтвердило, что увеличение уровня подводимой к МП мощности более 300 Вт становится причиной разрушения структуры плазмы с последующим хаотическим движением ее в кварцевой горелке (рис. 12). Использование поля  $H$ -типа приводит к аналогичным эффектам (см. рис. 4).

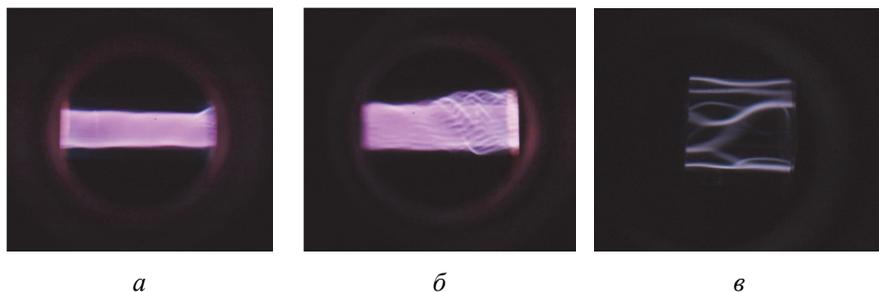


Рис. 12. Развитие расслоения аргоновой МП, возбуждаемой в резонаторе с волной  $H_{10}$ , на множество плазменных шнуров при увеличении подводимой к МП мощности

Филаментации плазмы можно избежать, применив в качестве плазмообразующего газа молекулярный газ, например воздух или азот [1, 48], теплопроводность и электропроводность которых существенно ниже атомарных. Азот, ко всему прочему, возможно получать из воздуха с помощью современных абсорбционных или мембранных генераторов азота с чистотой до 99,99 %.

Микроволновая плазма, как уже упоминалось выше, может принимать самые разнообразные формы в зависимости от конструкции СВЧ-резонатора и горелки. На рис. 13 изображены возможные виды плазмы в зависимости от применяемой конфигурации векторов электромагнитного поля  $\vec{E}$  и  $\vec{H}$ . Обращаясь к опыту использования ИСП, где плазма имеет тороидальную форму, можно предположить, что возбуждение азотной МП продольным магнитным полем позволит получить плазму тороидальной формы [37, 49].

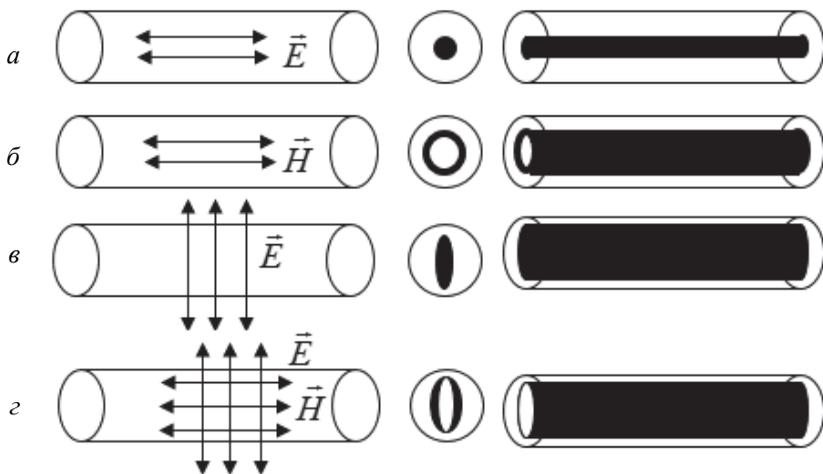


Рис. 13. Образующиеся формы микроволновой плазмы при возбуждении ее различными компонентами СВЧ-поля [10]:

а) продольным электрическим; б) продольным магнитным; в) поперечным электрическим; г) продольным магнитным и поперечным электрическим полем (Agilent MP-AES) [26]

Использование тороидальной формы плазмы выгодно по нескольким причинам. Во-первых, обеспечивается беспрепятственное (плазма представляет собой «вязкое тело») попадание аэрозоля пробы в центральную часть МП. Во-вторых, процесс обмена энергией между плазмой и потоком аэрозоля в центральном канале достаточно медленный, поэтому выравнивание температур внешней зоны разряда и центрального канала происходит лишь на 15–20 мм выше зоны энерговыклада.

В этой зоне яркость ионных линий максимальна, плазма прозрачна для света (оптически тонкая), интенсивность излучения фона плазмы достаточно слабая (рис. 14).

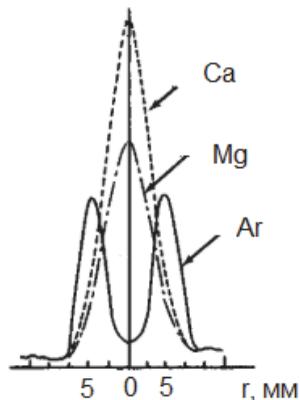


Рис. 14. Распределение интенсивности аналитических линий и фона ИСП

Указанные физические особенности ИСП, а также то, что аэрозоль пробы достаточно долго (несколько миллисекунд) находится в высокотемпературной зоне, обеспечивают полноту атомизации пробы, большую величину отношения сигналов к фону и большую ширину линейной части градуировочной зависимости [25, 32, 50].

### 1.3. МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АЗОТНОЙ МП

Ценное понимание физических и химических процессов в азотной плазме можно получить, используя компьютерную программу для моделирования термохимических процессов, протекающих в ракетных двигателях, – *CEA* (от англ. *Chemical Equilibrium with Applications*) [51]. Программа моделирования основана на принципе, согласно которому химическое равновесие в плазме соответствует минимальному значению свободной энергии Гиббса, т. е. минимальному изменению внутренней энергии системы в ходе химических реакций. Энергия Гиббса показывает, какая часть от полной внутренней энергии системы может быть использована для химических превращений или получена в их результате и позволит установить принципиальную возможность протекания химической реакции в заданных условиях.

Используя компьютерную программу, можно сравнить параметры плазмы на основе аргона и азота, рассмотреть последствия добавления водного аэрозоля в результате введения раствора и аналитов, включая ЛИЭ. В модели берется допущение о наличии в плазме состояния термодинамического равновесия, для которого характерна одинаковая температура всех компонентов плазмы.

Для моделирования состава плазмы необходимо сформулировать несколько предположений. Температура газа в начальный момент времени составляет  $\sim 25$  °С, тогда как при попадании в зону действия электромагнитного поля газ разогревается до нескольких тысяч градусов. На основании этого утверждения можно выделить два ключевых момента:

- 1) только часть газа, поступающего в горелку, преобразуется в плазму;
- 2) остальная часть служит для отталкивания плазмы от стенок горелки и для формирования ее в нужном объеме.

Мощность, необходимая для поддержания плазмы при определенной температуре, зависит:

- от энтальпии плазмы, которая также зависит от температуры;
- скорости потоков газа в плазме;
- доли общего потока газа, превращаемого в плазму;
- эффективности передачи СВЧ-энергии в плазму.

На рис. 15 показаны зависимости энтальпии  $H(T)$ -плазмы от ее температуры, рассчитанные с использованием компьютерной программы *CEA* для двух плазмообразующих газов – аргона ( $\text{Ar}$ ) и азота ( $\text{N}_2$ ).

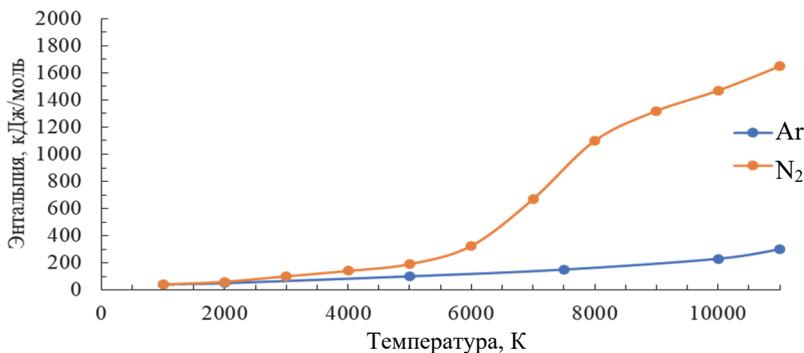


Рис. 15. Зависимости энтальпии аргоновой и азотной плазмы от температуры [50]

При температурах ниже 5000 К наблюдается незначительный уровень запасенной газом энергии. Различие наклонов графиков на рис. 15 связано с различием видов энергии между атомарным аргоном и молекулярным азотом. Для атомарного газа характерны только поступательные степени свободы, тогда как для азота – вращательные, колебательные и поступательные степени свободы. Выше 5000 К усиливающееся влияние диссоциации  $\text{N}_2$  приводит к резкому росту энтальпии. При температуре выше 8000 К азот почти полностью диссоциирует; плазма по существу становится одноатомной, и энергия, поглощенная ионизацией атомарного азота, становится преобладающей.

График энтальпии для  $\text{Ar}$  поднимается медленнее. Увеличение энтальпии очевидно только при значительно более высоких температурах плазмы, при которых образуются ионы  $\text{Ar}^+$ . Очевидно, что при эквивалентных потоках газа и уровнях поглощаемой плазмой мощности азотная

плазма имеет более низкую температуру, чем аргоновая, что подтверждается экспериментально.

Используя данные об энтальпии и температуре азотной МП, а также сделав несколько предположений, моделирующей программой можно предсказать вероятную достижимую температуру плазмы. Предполагая, что поток газа составляет 20 л/мин, а плазма поддерживается мощностью около 1 кВт при нагреве и возбуждении 25 % потока газа, можно ожидать, что температура плазмы достигнет ~ 5000 К при КПД, близком к 100 % [32]. Полученная температура МП ниже характерных температур ИСП, составляющих 6000–8000 К [52–54], что обуславливает спектр МП, который состоит в основном из атомных линий, а не из ионных.

Исходя из того, что расход пробы распылителя составляет 1 мл/мин, а эффективность системы распылитель/распылительная камера составляет около 1 %, можно оценить количество аэрозоля в плазме. Вычисляя количество водяного пара по давлению насыщенного пара  $H_2O$  при 25 °С, можно спрогнозировать состав полученной смеси [50] (табл. 1).

Таблица 1

Мольный состав смоделированной плазмы

Компонент	Мольная доля
Азот	0,9565
Водяной пар	0,0301
Жидкая вода	0,0134

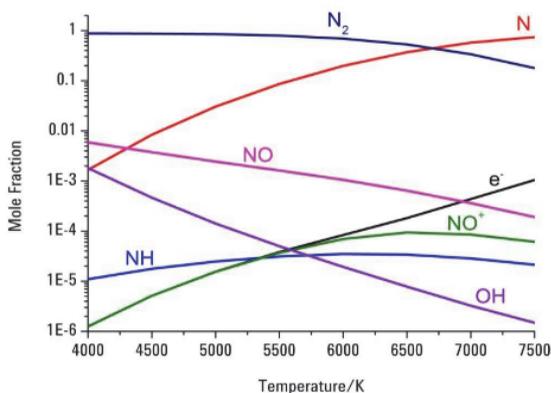


Рис. 16. Мольный состав азотной МП в зависимости от температуры [50, 51]

На рис. 16 показан смоделированный состав плазмы при введении в нее водного аэрозоля.

Дополнительно к молекулам  $N_2$  в плазме появляются молекулы NO, NH и OH. Рассчитанная электронная концентрация при температуре азотной МП 5000 К составляет  $\sim 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Для сравнения: аргоновая ИСП имеет типичную концентрацию электронов  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$  [53].

#### 1.4. МЕХАНИЗМЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ ПРОБЫ В МП

Фундаментальный вопрос, который следует задать: как происходит возбуждение атомов и молекул анализируемой пробы в МП? Прямое возбуждение излучения на резонансных уровнях, а значит, самых чувствительных спектральных линий атомов требует не менее 2 эВ энергии. Столкновения электронов, обладающих достаточной энергией, с молекулами азота, находящимися в основном состоянии, вызывают переход молекулы азота в возбужденное состояние с последующей релаксацией и испусканием соответствующего излучения. Эффективные поперечные сечения молекул для процессов столкновительного возбуждения были измерены экспериментально [55]. Из всех частиц, которые присутствуют в плазме, только электроны могут получить значительную энергию от СВЧ-поля из-за огромной разницы (56 000 раз) в массе. Главное отличие двухатомной молекулы  $N_2$  от атома Ar заключается в том, что азот, как было сказано ранее, дополнительно имеет вращательные и колебательные энергетические состояния. Для возбуждения колебательного спектра молекулы  $N_2$  достаточно малой порции энергии. В молекуле азота колебательная частота составляет  $\sim 7 \cdot 10^{13}$  Гц, что соответствует приблизительно  $2300 \text{ см}^{-1}$ , или 0,27 эВ на квант.

Подробная схема потенциальных кривых нейтральной молекулы азота и ее иона приведена на рис. 17. Изучено большое количество переходов между этими состояниями. Энергия ионизации молекулы азота с образованием  $N_2^+$  составляет 14,53 эВ, что превышает энергию возбуждения большинства элементов. Всеобъемлющие исследования в области моделирования химической кинетики азотно-аргоновой ( $N_2$ -Ar) плазмы были опубликованы в работах [56, 57],  $N_2$  плазмы при пониженном давлении – в работе [58].

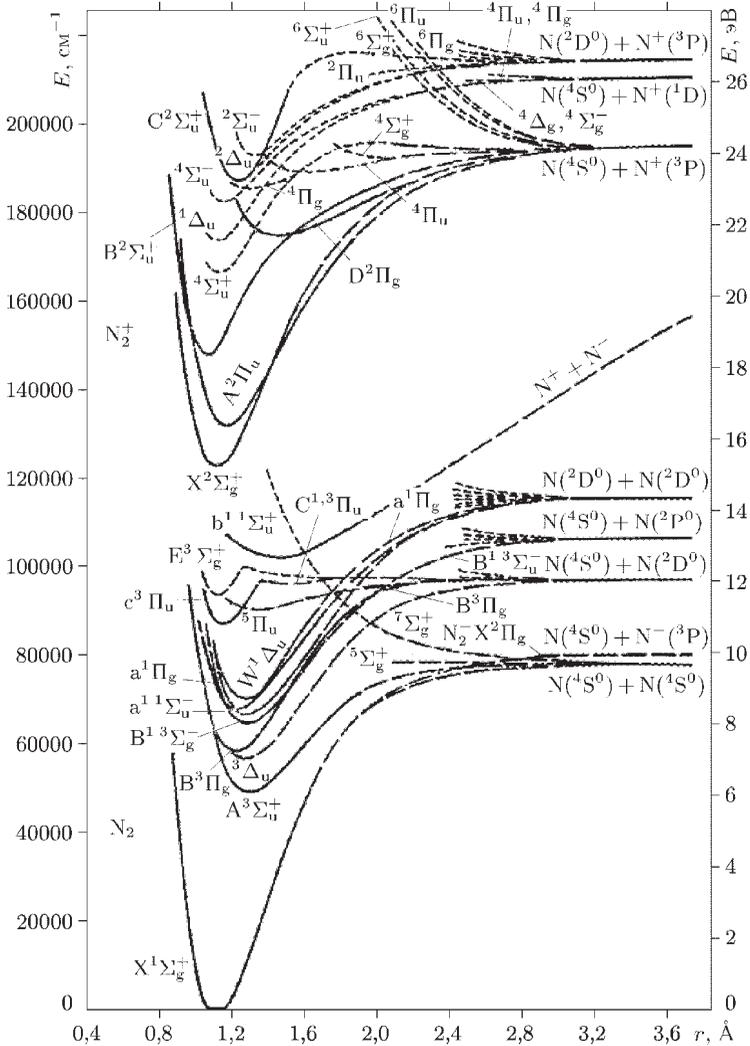
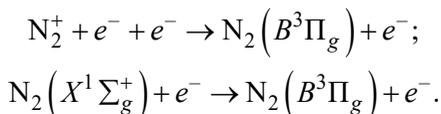


Рис. 17. Потенциальные кривые  $N_2$  и  $N_2^+$  [59]

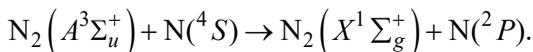
Основными уровнями при возбуждении атомов в азотной МП, вероятно, являются метастабильный уровень молекулы  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , уровень  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  и основной уровень атома азота  $N(4S)$ . Время жизни

уровня  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  составляет 60,5 нс. Время жизни  $C^3\Pi_u$  для двух колебательных уровней следующее: с  $v' = 0 - 36,6$  нс, и с  $v' = 1 - 36,5$  нс [60, 61]. Время жизни  $B^3\Pi_g$  составляет  $\sim 5$  мкс. Основными процессами возбуждения состояния  $B^3\Pi_g$  являются ион-электронная рекомбинация и электронный удар:

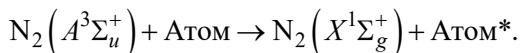


Основными механизмами возбуждения  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  являются возбуждение прямым электронным ударом и дезактивация состояния  $B^3\Pi_g$  в результате радиационных переходов и «тушения» его молекулами азота.

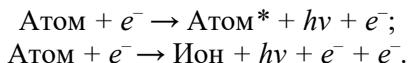
Примечательно, что самый нижний электронный уровень  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  является метастабильным вследствие того, что переход  $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  запрещен по спину. Время жизни уровня  $A$  составляет 2–3 с [60]. С уровня  $A^3\Sigma_u^+$  при столкновении с атомами N, находящимися в основном состоянии  $N(^4S)$ , молекула переходит на основной уровень [62]:



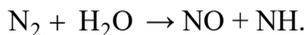
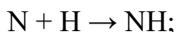
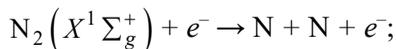
Молекула азота на метастабильном уровне  $A^3\Sigma_u^+$  с энергией 6,2 эВ участвует в возбуждении находящихся в МП атомов (эффект Пеннинга) [63]:



Основным же каналом возбуждения и ионизации атомов является прямой электронный удар:

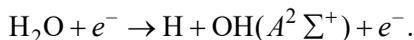
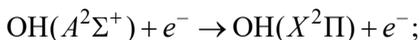


Образование молекулы  $\text{NH}(A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma)$  в источниках МП может быть связано как с диссоциацией молекулы азота (энергия 9,79 эВ) и присоединением атома водорода, так и с химической реакцией в плазме:

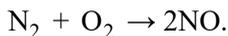


По всей видимости, химическая реакция образования существующих только при температурах  $\sim 500\text{--}3000$  К радикалов, к которым относятся NH, OH, NO, является доминирующей. Подтверждением этого факта является отсутствие в спектре МП линий атома азота в области 742–746 нм [64, 65], которые, стоит заметить, не являются самыми интенсивными [66].

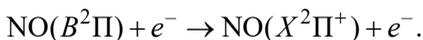
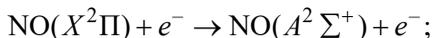
Основными процессами возбуждения состояния  $\text{OH}(X^2\Pi)$  являются электронный удар и радиационный переход:



Молекула NO может образовываться в результате реакции



Возбуждение происходит электронным ударом:



Обсуждаемые выше механизмы возбуждения атомов и молекул в азотной МП являются общепринятыми в литературе [9, 10, 50, 56, 57, 67].

---

---

## Глава II

# РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИСТОЧНИКА ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ НА ОСНОВЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЫ

---

---

### 2.1. ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ НА ОСНОВЕ СВЧ-ПЛАЗМОТРОНА

Источник возбуждения спектров на основе СВЧ-плазмотрона (рис. 18) состоит из источника питания СВЧ-генератора, СВЧ-генератора (магнетрона), направленного ответвителя, устройства согласования и СВЧ-резонатора.

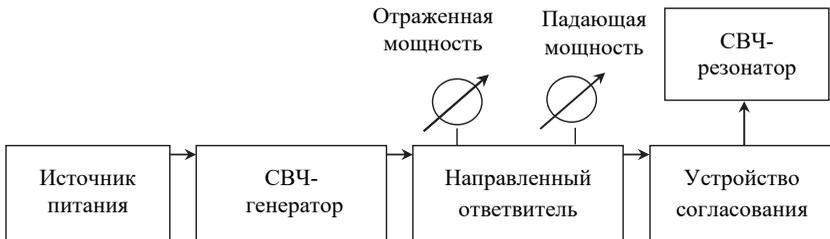


Рис. 18. Структурная схема СВЧ-плазмотрона

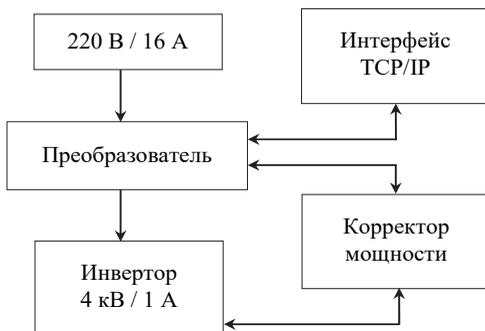
Источником питания СВЧ-генератора является модернизированный генератор «Везувий-3» (рис. 19) с выходным напряжением 4,5 кВ и током до 1 А [68]. Потребляемая магнетроном мощность регулируется путем изменения анодного тока с шагом 1 Вт.

Широко распространенным и доступным генератором на частоте 2,45 ГГц мощностью до 2 кВт является СВЧ-магнетрон, КПД которого составляет около 70 % [69–71]. Магнетрон устанавливается в широкую

стенку прямоугольного волновода (рис. 20) [70, 72, 73] таким образом, чтобы возбуждать в волноводе волну  $H_{10}$  [68, 74]. В ближайшей к СВЧ-магнетрону торцевой стенке прямоугольного волновода установлена подвижная торцевая стенка 3, предназначенная для настройки согласования волновых сопротивлений магнетрона и прямоугольного волновода.



а

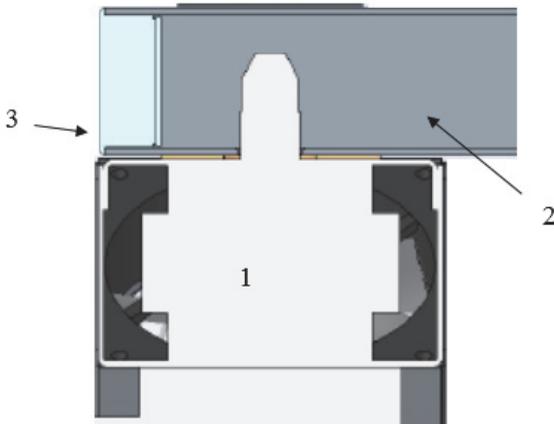


б

Рис. 19. Фотография (а) и блок-схема (б) модернизированного генератора «Везувий-3», используемого для питания СВЧ-магнетрона [68]

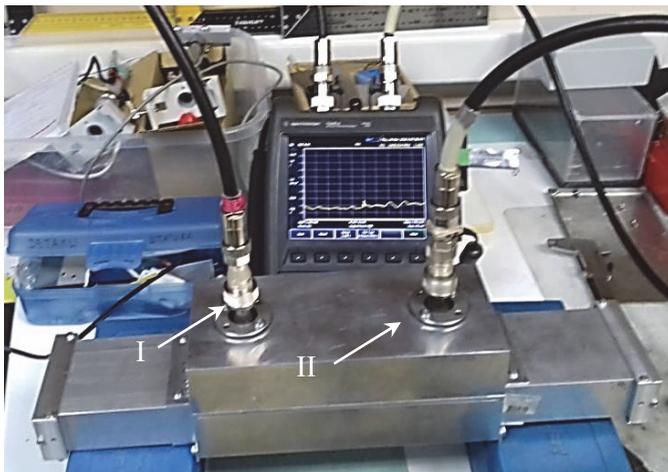
Направленный ответвитель, включенный последовательно между магнетроном и устройством согласования, предназначен для определения *коэффициента стоячей волны* (КСВ) – отношения наибольшего значения амплитуды напряженности электрического или магнитного поля стоячей волны в линии передачи к наименьшему [71]. Таким образом, КСВ показывает, какая часть излучаемой магнетроном энергии поглощается МП и идет на потери в резонаторе, а какая отражается обратно от резонатора и не участвует в нагреве МП. Направленный ответвитель представляет собой два параллельно ориентированных волновода, соединенных по широкой стенке (рис. 21) с двумя поперечными щелями, расположенными на расстоянии  $\lambda/4$  друг от друга [71].

Расчетный коэффициент ослабления используемого направленного ответвителя составляет  $\sim 30$  дБ. Измерение падающей и отраженной мощности осуществляется детекторной головкой Д5А-20-03-13Р через коаксиально-волноводные переходы I и II направленного ответвителя [69].



*Рис. 20.* Соединение магнетрона с прямоугольным волноводом:

*1* – магнетрон; *2* – прямоугольный волновод; *3* – торцевая стенка прямоугольного волновода



*Рис. 21.* Процесс измерения параметров направленного ответвителя с помощью Agilent N9923A (*I*, *II* – коаксиально-волноводные переходы)

Устройство согласования предназначено для минимизации отраженной от резонатора волны при изменяющемся импедансе плазмы. В случае возбуждения МП, комплексное сопротивление/импеданс которой

меняется в зависимости от ее температуры и химического состава [75], согласование будет определять уровни поглощаемой СВЧ-энергии и стабильность плазмы, как мгновенную, так и долговременную. Согласование волновых сопротивлений волновода и СВЧ-резонатора выполняется с помощью трехшлейфового трансформатора полных сопротивлений [72].

## 2.2. СВЧ-РЕЗОНАТОР С ВОЛНОЙ $H_{011}$

Исходя из получаемых форм МП при взаимодействии различных ( $\vec{E}$  и  $\vec{H}$ ) составляющих СВЧ-поля с ионизированным газом (см. рис. 13), можно сформировать требования, предъявляемые к СВЧ-резонатору для получения МП с максимально возможными энергетическими характеристиками. Наиболее подходящей для получения МП тороидальной формы (см. рис. 13, б) модой является волна  $H$ -типа в цилиндрическом резонаторе с продольной ориентацией магнитного поля относительно горелки и плазмы [10].

В соответствии с уравнениями Максвелла переменное электрическое поле порождает переменное магнитное поле и наоборот [71]. Между электрическим и магнитным полями происходит непрерывный обмен энергией. Если каким-либо образом ограничить объем пространства отражающими стенками, препятствующими потере энергии из этого объема за счет излучения, то в нем на некоторых длинах волн, определяемых размерами устройства, можно возбудить электромагнитные колебания. Если полый резонатор образован металлическими стенками, то он часто называется закрытым резонатором. Цилиндрический резонатор рассматривается как закороченный отрезок круглого волновода [76].

Объемному резонатору присущи спектр частот собственных колебаний и соответствующие им моды (типы) колебаний. Каждая мода определяется своей структурой электрических и магнитных полей. В простейших объемных резонаторах на основе отрезков волновода, ограниченных с торцов проводящими стенками, различают колебания  $H$ -типа, имеющие продольные (вдоль оси волновода  $z$ ) составляющие только магнитного поля  $H_z$  (составляющая электрического поля  $E_z = 0$ ), и колебания  $E$ -типа, имеющие продольные составляющие только  $E_z$  ( $H_z = 0$ ) [69].

Собственные частоты волн  $H$ -типа в цилиндрическом резонаторе определяются соотношением [72]

$$\lambda_0(H) = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\mu_{in}}{2\pi R}\right)^2 + \frac{p^2}{4l^2}}}, \quad (4)$$

где  $R$  – внутренний радиус цилиндра;  $l$  – высота цилиндра; числа  $n, i, p$  определяют соответственно вариацию поля по азимуту, радиусу и высоте;  $\mu_{in}$  –  $i$ -й корень функции Бесселя первого рода  $n$ -го порядка.

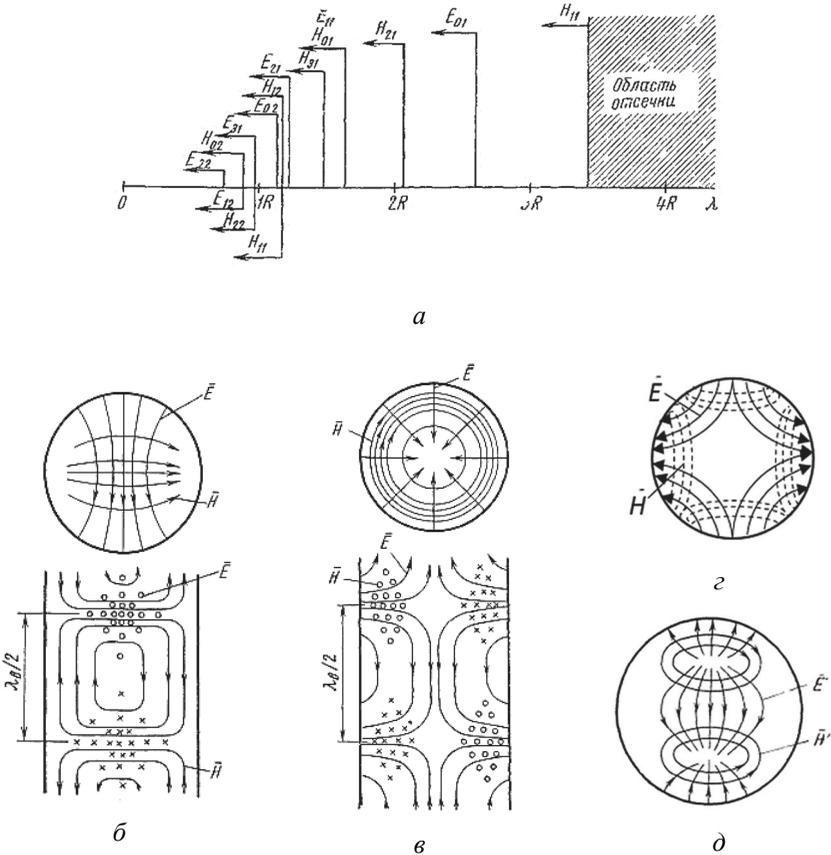


Рис. 22. Критические длины волн волновода круглого сечения (а) и структура поля в круглом резонаторе с модами  $H_{11}$  (б),  $E_{01}$  (в),  $H_{21}$  (г),  $E_{11}$  (д) [72]

Волной с продольной ориентацией вектора поля  $\vec{H}$  в цилиндрическом СВЧ-резонаторе является волна типа  $H_{01}$ . Согласно рис. 22, *a* размеры СВЧ-резонатора необходимо подбирать таким образом, чтобы в область отсечки попали волны  $H_{11}, E_{01}, H_{21}$ , а волна типа  $H_{01}$  с продольной конфигурацией магнитного поля вдоль оси симметрии стала основной. Волны  $H_{01}$  и  $E_{11}$  имеют близкую частоту, следовательно, при проектировании резонатора необходимо учесть это обстоятельство и подавлять распространение волны  $E_{11}$  [72].

Область длин волн  $\lambda > 3,41 R$  соответствует полной отсечке [72]. В диапазоне  $2,62 < \lambda < 3,41 R$  по волноводу может распространяться только один тип волны  $H_{11}$ . Начиная с длины волны  $\lambda = 2,62 R$  могут существовать одновременно волны типов  $H_{11}$  и  $E_{01}$ .

Комплексные амплитуды составляющих электрического и магнитного полей волны  $H_{01}$  приведены в работе [72]. На рис. 23 показаны линии электрического поля, образующие ряд concentрических окружностей, и проекции линий магнитного поля на плоскость поперечного сечения волновода.

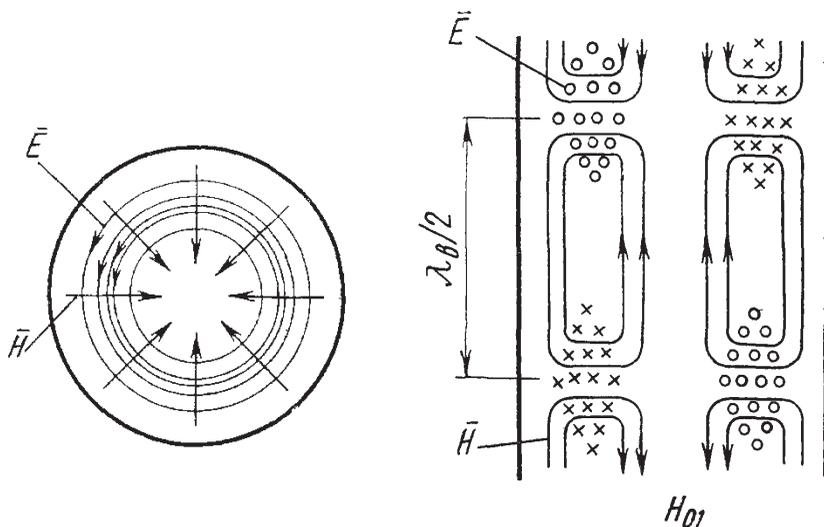


Рис. 23. Структура поля в круглом резонаторе с модой  $H_{01}$  [69]

Резонансная длина волны вида  $H_{01}$  определяется уравнением [72]

$$\lambda_0(H_{01}) = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{(1,64R)^2} + \frac{1}{4l^2}}}. \quad (5)$$

С физической точки зрения этот резонанс соответствует короткозамкнутому круглому волноводу, возбужденному на волне типа  $H_{01}$ , при длине  $l$ , равной половине длины волны в данном волноводе. Перестройка резонансной длины волны при видах колебаний  $H_{01p}$  может осуществляться при помощи подвижного поршня за счет изменения длины резонатора [71]. Интересно отметить, что в отличие от других видов колебаний контакт поршня со стенками резонатора не играет никакой роли – токи в стенках резонатора направлены по окружности [69].

Особенностями волны типа  $H_{01}$  являются малые потери в стенках СВЧ-резонатора и его высокая добротность. На рис. 24 в перспективе показаны круговые токи смещения (охватывающие их линии магнитного поля  $\vec{H}$  изображены пунктиром). Круговым токам смещения соответствуют токи проводимости, которые текут по окружностям, совпадающим с поверхностью волновода, но в противоположном направлении.

Частичное заполнение волновода или резонатора диэлектриком часто бывает необходимо для изменения размеров самого резонатора [69, 70] и увеличения напряженности электромагнитного поля. К таким диэлектрикам в частности относятся так называемые диэлектрические резонаторы – их выделяют в отдельную группу СВЧ-устройств [76].

Диэлектрические резонаторы могут быть поделены на открытые и металлодиэлектрические [76]. В открытых диэлектрических резонаторах используется принцип объемного резонанса электромагнитных колебаний внутри применяемых диэлектрических элементов. Отражающей поверхностью в открытых диэлектрических резонаторах является граница раздела «диэлектрик – воздух», наличие которой практически означает существование вблизи открытого диэлектрического резонатора небольшого внешнего поля, что является их важнейшей особенностью, определяющей специфику теоретического анализа свойств и практического их применения в СВЧ-устройствах.

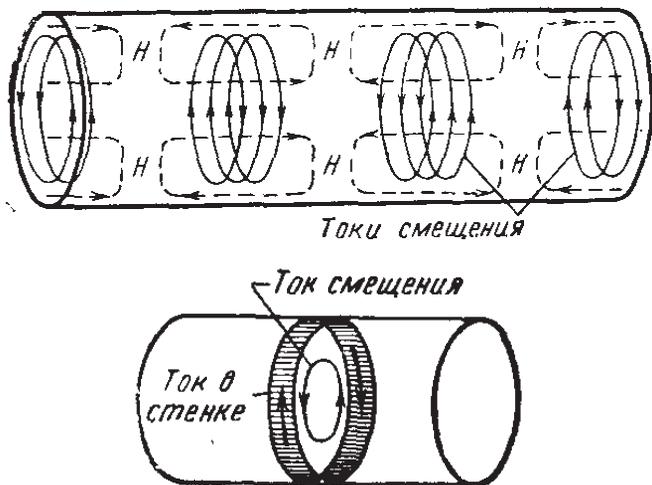


Рис. 24. Перспективное изображение поля волны типа  $H_{01}$  и токи смещения в круглом волноводе [69]

Расположение вблизи диэлектрического резонатора металлических поверхностей необходимо для экранировки устройств в целом. Этим обусловлено выделение отдельного подкласса металлодиэлектрических резонаторов. В их состав входят два или более металлических и диэлектрических элемента. Наиболее просты закрытые диэлектрические резонаторы, у которых металлический элемент полностью покрывает диэлектрический элемент. Если ДЭ такого резонатора единственный и занимает всю внутреннюю полость металлического экрана, то такой резонатор обладает всеми свойствами закрытого металлического резонатора и отличается от него в  $\sqrt{\epsilon_d}$  раз меньшими геометрическими размерами, где  $\epsilon_d$  — относительная диэлектрическая проницаемость. При этом получаемый выигрыш по объему резонатора составляет  $\epsilon_d^{3/2}$  раз. Наблюдаемые резонансные явления в таких резонаторах обусловлены совокупностью волновых процессов в волноводе и в применяемом диэлектрическом элементе. В качестве последнего обычно используется образец с невысокой (чаще с  $\epsilon_d < 20$ ) диэлектрической проницаемостью, который сам по себе не проявляет резонансных свойств в том же диапазоне частот, что и волноводный диэлектрический резонатор, содержащий его. Влияние этого образца сводится к деформации той структуры

электромагнитного поля, которая имеет место в волноводе при отсутствии диэлектрика. Внесение диэлектрика, частично заполняющего поперечное сечение волновода, приводит к перераспределению электрического и магнитного полей основного типа волны. Деформация поля в СВЧ-резонаторе зависит от соотношения размеров резонатора и ДЭ, диэлектрической проницаемости ДЭ и его ориентации в резонаторе [76].

Основными параметрами материала ДЭ для использования его в СВЧ-резонаторе являются: относительная диэлектрическая проницаемость –  $\epsilon_d$ ; тангенс угла диэлектрических потерь –  $\operatorname{tg} \delta$ ; температурный коэффициент линейного расширения. Так, для СВЧ-поля частотой 2,5 ГГц используют алюмооксидную ( $Al_2O_3$ ) керамику ввиду высокой теплостойкости (температура плавления выше 1000 К), малых потерь (тангенс угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta \approx 10^{-4}$ ) и средних значений диэлектрической проницаемости  $\epsilon_d \approx 10$  или другие сорта керамики с требуемыми параметрами [77].

При проектировании СВЧ-резонатора в качестве ДЭ была использована микроволновая керамика МСТ-10 с требуемыми электрическими и механическими параметрами с размерами: внешний диаметр – 65 мм, внутренний диаметр – 25 мм и высота – 10 мм. В химический состав керамики МСТ-10 входит смесь силиката магния, титаната кальция и магния (Mg-Ca-Ti-O). Основной кристаллической фазой керамики марок МСТ является форстерит ( $Mg_2SiO_4$ ) [78]. Тангенс угла диэлектрических потерь для МСТ-10 составляет  $\operatorname{tg} \delta \approx \leq 2 \cdot 10^{-4}$ , диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_d \approx 10 \pm 5\%$ , температурный коэффициент линейного расширения  $\sim 8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Проектирование и расчет СВЧ-резонатора с выбранным ДЭ ( $65 \times 25 \times 20$ ) и отдельных его узлов были выполнены с использованием математического программного обеспечения CST Studio Suite [79]. Пакет CST Studio Suite представляет собой набор инструментов для проектирования, моделирования и оптимизации трехмерных электромагнитных систем методом конечных элементов.

Электрическое поле в  $Z$ -сечении ДЭ и СВЧ-резонатора, оптимизированного по КСВ (минимум отражения для волны типа  $H_{011}$ ), представлено на рис. 25, а. Электрическое поле волны типа  $H_{011}$  практически полностью расположено внутри диэлектрического кольца (рис. 25, б).

Напряженность электрического поля (рис. 25, *a*) максимальна в центре кольца (I) и составляет в ненагруженном (без МП) резонаторе около 10 000 В/м при мощности 1 Вт. В центральной отверстии ДЭ (II) напряженность поля падает практически до нуля.

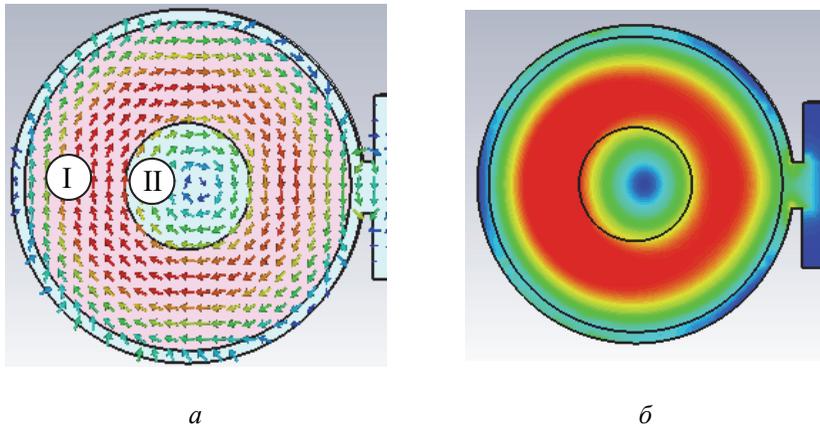
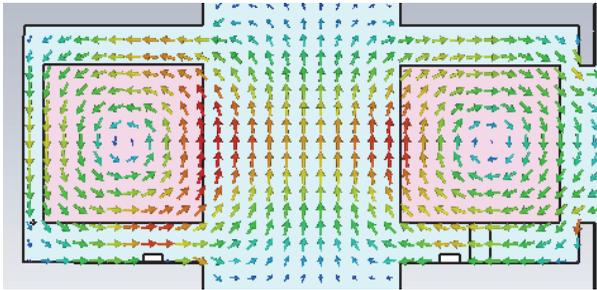


Рис. 25. Z-сечение модели резонатора с отображением электрического поля  $\vec{E}$  (*a*) и распределение напряженности поля  $\vec{E}$  (*б*)

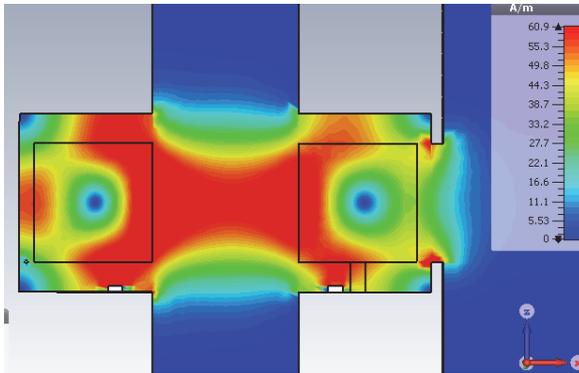
Магнитное поле в  $X$ - и  $Y$ -сечениях симметрично и своими линиями описывает тор (рис. 26, *a*), причем максимум напряженности поля расположен вблизи внутренних стенок диска.

На рис. 26, *б* показано распределение напряженности магнитного поля внутри резонатора. В зоне максимума напряженность магнитного поля составляет около 50 А/м. Для магнитного поля ИСП характерно значение  $\sim 40\text{--}50$  А/м при мощности высокочастотного (ВЧ) генератора около 1 кВт [80].

В качестве элемента связи часто используют отверстие в общей стенке между резонатором и волноводом [72]. Для возбуждения волны типа  $H_{011}$  необходимыми условиями являются размер окна и его ориентация, которые выбираются такими, чтобы окно связи не обладало резонансными свойствами и имело на рабочей частоте индуктивную проводимость [71]. Резонатор должен быть ориентирован относительно волновода таким образом, чтобы направление векторов магнитного поля СВЧ-резонатора и волновода совпадало в области окна связи (рис. 27).



*a*



*б*

Рис. 26. Y-сечение модели резонатора с отображением линий магнитного поля  $\vec{B}$  (а) и распределение напряженности магнитного поля  $\vec{H}$  (б)

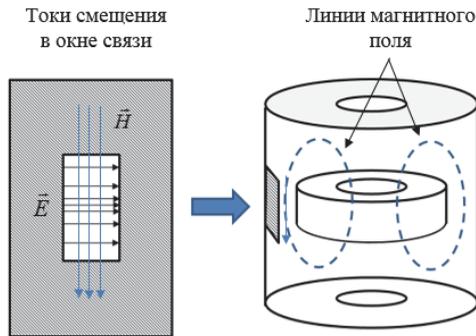


Рис. 27. Схема связи волновода с резонатором

Несмотря на особенности различных типов СВЧ-плазмотронов, можно выделить ряд важнейших энергетических параметров, позволяющих провести сравнение СВЧ-плазмотронов между собой. Первым из них следует назвать коэффициент передачи СВЧ-энергии к МП [81]:

$$K_{\Pi} = \frac{W_p}{W_g}, \quad (6)$$

где  $W_p$  – мощность, поглощаемая плазмой;  $W_g$  – мощность, генерируемая магнетроном.

Очевидно, что коэффициент передачи не является, строго говоря, коэффициентом полезного действия СВЧ-плазмотрона, так как не учитывает потерь энергии в стенках волновода, резонатора и ДЭ. Применительно к МП создание таких условий, при которых  $K_{\Pi} = 1$  представляет собой достаточно сложную задачу, причина которой кроется прежде всего в возможности отражения СВЧ-мощности от МП [1, 15].

Коэффициент отражения по напряжению  $|\Gamma|$  и связанный с ним КСВ [69] также являются существенными характеристиками СВЧ-плазмотрона.

$$\text{КСВ} = \frac{1 + |\Gamma|}{1 - |\Gamma|}, \quad (7)$$

Коэффициент отражения  $|\Gamma|$  – это отношение комплексных напряжений отраженной и падающей волн [69].

$$|\Gamma| = \frac{U_{\text{отр}}}{U_{\text{пад}}} = \frac{Z_{\text{нагр}} - Z_{\text{ист}}}{Z_{\text{нагр}} + Z_{\text{ист}}}, \quad (8)$$

где  $Z_{\text{нагр}}$  и  $Z_{\text{ист}}$  – комплексные импедансы нагрузки (МП) и источника энергии (магнетрона) [68]. Связь между падающей и отраженной волнами удобно описывать волновой матрицей рассеяния, или матрицей  $S$ -параметров ( $S_{11}$  – коэффициент отражения;  $S_{21}$  – коэффициент передачи и т. д.) [72]. Отношение амплитуды напряжения волны, отраженной от входного порта (антенна магнетрона), к амплитуде напряжения падающей (отраженной от нагрузки) волны на этот порт описывается коэффициентом отражения  $S_{11}$ . Комплексный импеданс нагрузки  $Z_{\text{нагр}}$

зависит в большей степени от параметров МП, к которым относятся скорости потоков газов в горелке, химический состав МП и уровень поглощаемой мощности. Для примера на рис. 28 приведены зависимости влияния размеров шнуrowидной МП и ее температуры на действительную и мнимую части волнового сопротивления [15].

Режим работы СВЧ-плазмотрона с постоянным коэффициентом отражения  $S_{11}$ , при котором изменения параметров МП не приводят к расогласованию и, следовательно, поглощаемый МП уровень энергии не меняется, является предпочтительным.

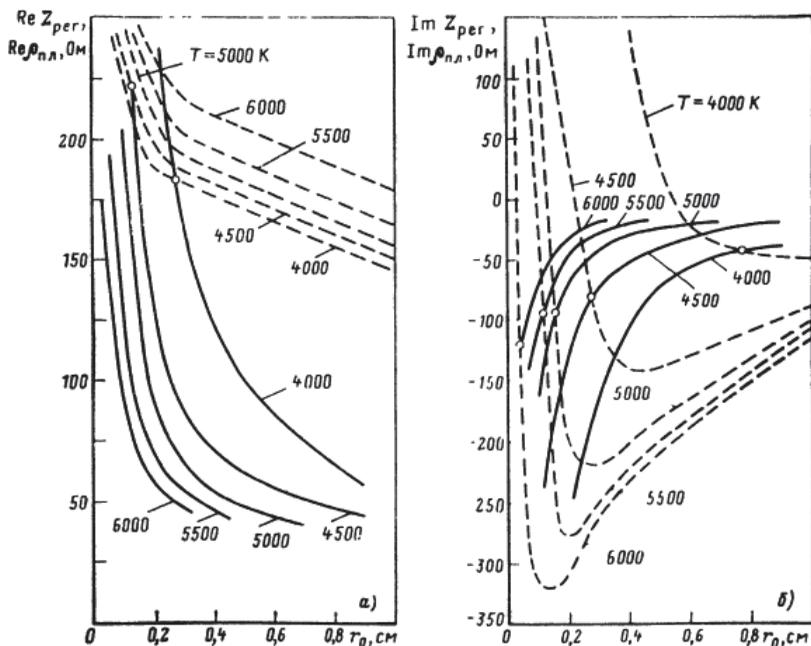


Рис. 28. Пример зависимостей действительной и мнимой частей комплексного волнового сопротивления шнуrowидной МП от ее температуры и радиуса [15]

Рассчитанный в компьютерной программе CST Studio Suite коэффициент отражения  $S_{11}$  для разработанного СВЧ-резонатора с установленным внутри ДЭ представлен на рис. 29. Результаты измерения панорамным генератором Agilent N9923A коэффициента отражения  $S_{11}$  разработанного СВЧ-резонатора в полосе частот 2,4–2,5 ГГц представлены

на рис. 30. Особенностью наблюдаемой картины является наличие двух близко расположенных частот, которые, вероятно, относятся к волнам  $H_{01}$  и  $E_{11}$ , как было описано выше (см. рис. 22, а). Идентификация типов волн показала, что волне  $H_{01}$  соответствует частота 2458,95 МГц, а волне  $E_{11}$  – частота 2481,46 МГц. Заявленная паспортная полоса частот используемого магнетрона составляет 20 МГц (2455–2475 МГц), что позволяет настроить СВЧ-резонатор таким образом, чтобы волна  $E_{11}$  попала в область отсечки и не возбуждалась.

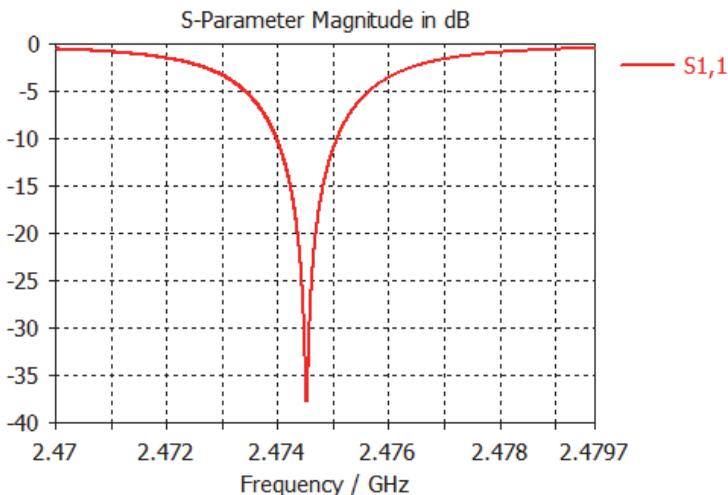


Рис. 29. Расчетная зависимость коэффициента отражения  $S_{11}$  СВЧ-резонатора от частоты

Важным параметром ненагруженного (без МП) резонатора является его собственная добротность. Согласно работе [69] добротность определяется как отношение энергии, накопленной в резонаторе, к потерям в самом резонаторе за период высокочастотного колебания. Измеренная с помощью векторного анализатора спектра Agilent N9923A добротность ненагруженного СВЧ-резонатора  $Q = 3000$  (рис. 31).

Как было упомянуто выше, влияние выбранного ДЭ с относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_d \sim 10$  сводится к деформации той структуры электромагнитного поля, которая имеет место в волноводе при отсутствии диэлектрика. Следует отметить, что используемый ДЭ с размерами  $65 \times 25 \times 20$  в разработанном СВЧ-резонаторе занимает практически весь внутренний объем.

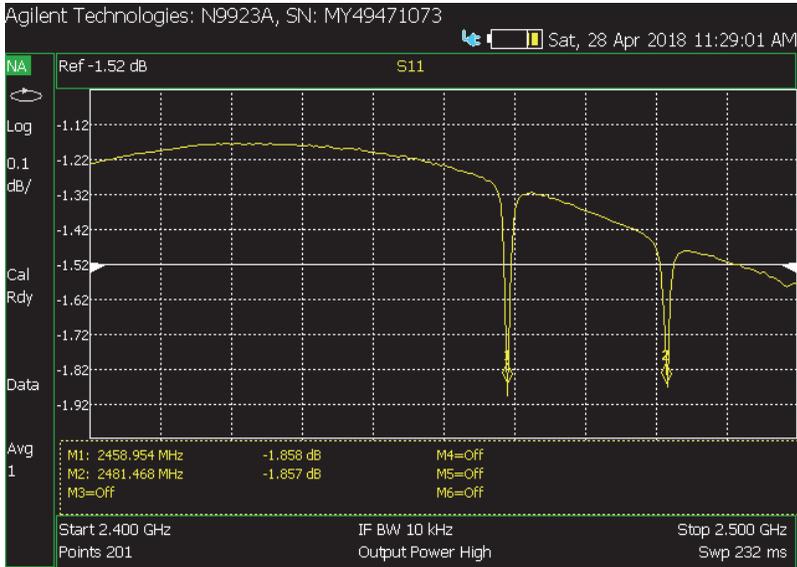


Рис. 30. Коэффициент отражения  $S_{11}$  в полосе частот 2,4–2,5 ГГц, измеренный с помощью Agilent N9923A

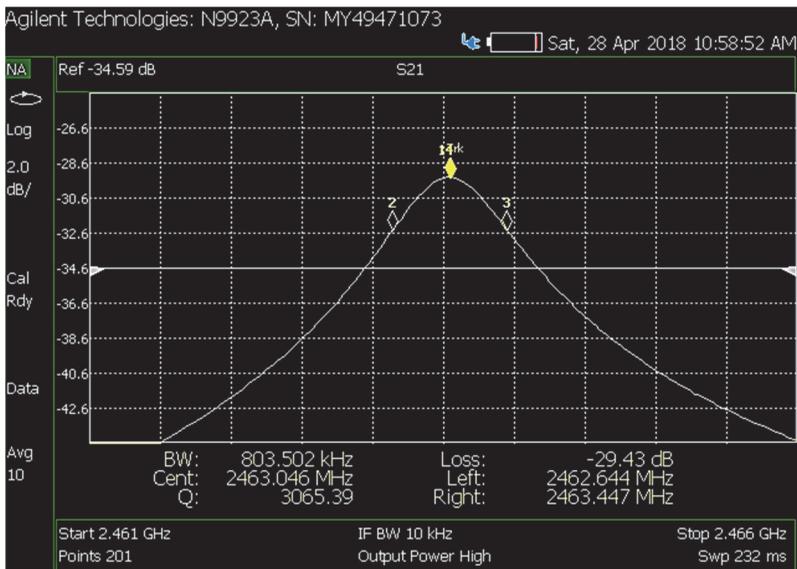


Рис. 31. Добротность резонатора с модой  $H_{011}$  на частоте резонатора около 2,46 ГГц, измеренная с помощью Agilent N9923A

Поскольку внутри диэлектрика в резонаторе на макрокопическом уровне не существует ни свободных, ни связанных зарядов, электрический потенциал внутри и вокруг него равен нулю. Электрическое поле, возбуждающее плазму, пропорционально скорости изменения магнитного поля в соответствии с уравнением [71]

$$U = -S \frac{dB}{dt}, \quad (9)$$

где  $U$  – индуцированное напряжение, В;  $S$  – площадь диэлектрического элемента,  $m^2$ ;  $dB/dt$  – скорость изменения магнитного потока, Тл/с.

Для синусоидального поля и круглого диэлектрического кольца

$$U = \pi R^2 \omega B \sin(\omega t), \quad (10)$$

где  $R$  – радиус ДЭ, м;  $\omega$  – частота колебаний, рад/с;  $B \sin(\omega t)$  – изменение вектора магнитной индукции.

Результирующая напряженность электрического поля определяется наведенным напряжением, деленным на длину пути:

$$E = \pi R^2 \omega \frac{B \sin(\omega t)}{2\pi R}, \quad (11)$$

откуда получаем

$$E = 0,5 R \omega B \sin(\omega t). \quad (12)$$

Из уравнения (12) следует, что напряженность электрического поля  $E$  пропорциональна радиусу ДЭ, следовательно, при одинаковом значении магнитного потока  $dB/dt$  нагрев МП определяется в основном размером ДЭ.

Влияние размеров ДЭ на размеры цилиндрического СВЧ-резонатора рассмотрим на рис. 32, где приведены две модели, рассчитанные в программе CST Studio Suite. Основными критериями эффективности возбуждения МП волной  $H_{011}$  является площадь взаимодействия СВЧ-поля (с учетом скин-эффекта) с МП и напряженность магнитного поля в области взаимодействия с плазмой. Площадью взаимодействия (нагрева) СВЧ-поля (площадь энергоклада) с МП определяется фактически эффективностью процесса возбуждения аэрозоля пробы. Напряженность поля определяет, как было сказано выше, температуру МП.

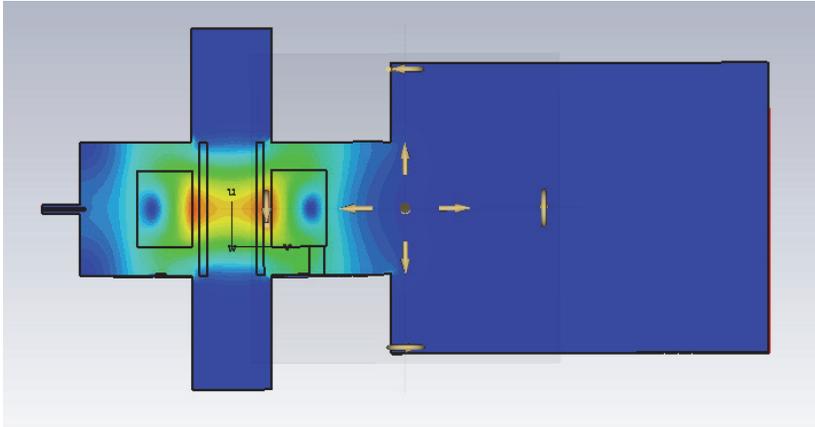
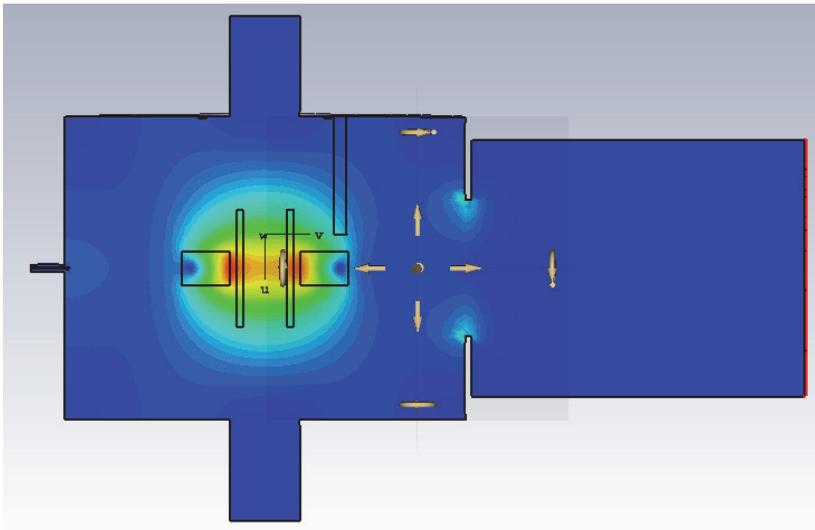
*a**б*

Рис. 32. Модели СВЧ-резонаторов с установленным внутри ДЭ размерами:

*a)*  $50 \times 25 \times 20$ ; *б)*  $50 \times 25 \times 10$

Для полного протекания процессов испарения, атомизации, возбуждения и ионизации поступающих в зону энерговклада МП атомов и молекул требуется определенная площадь взаимодействия СВЧ-поля

с плазмобразующим газом и пробой. С другой стороны, увеличение зоны взаимодействия поля с МП снижает плотность мощности и температуру в каждой точке плазмы.

Существование оптимальной площади взаимодействия СВЧ-поля с МП, при которой вышеперечисленные процессы протекают полностью, а снижение напряженности поля не приводит к значительному изменению температуры МП, основывается на опыте использования наиболее эффективного ИВС для возбуждения аэрозоля пробы – ИСП, где длина индуктора составляет около 20 мм [82].

Можно предположить, что оптимальный размер зоны энерговклада для МП должен составлять не менее 20 мм, так как температура МП ниже по сравнению с температурой ИСП. Следовательно, высота ДЭ должна быть не менее 20 мм.

Рассмотрим табл. 2, где представлены основные результаты, полученные при моделировании СВЧ-резонатора с МП и двумя ДЭ разной высоты: А – 20 мм; Б – 10 мм (рис. 32). Следует отметить, что МП в модели задается как некий «материал» цилиндрической формы, обладающий диэлектрическими свойствами и в обоих случаях имеющий один и тот же размер и пространственное положение.

Таблица 2

**Рассчитанные параметры СВЧ-резонатора с ДЭ размерами:  
А – 50 × 25 × 20; Б – 50 × 25 × 10**

Параметр	А	Б
Собственная добротность $Q_0$	26 300	57 200
Нагруженная добротность	705	760
Мощность, рассеиваемая в керамике	0,13	0,11
Мощность, рассеиваемая в плазме	0,86	0,88
Интеграл $H$ -поля вдоль линии симметрии ДЭ	1,1	1,2
Интеграл $H$ -поля вблизи к внутренней поверхности ДЭ	1,1	1,2

Существенное различие значений собственной добротности резонатора объясняется тем, что ДЭ имеет потери, пропорциональные его размеру. МП вносит существенный вклад в нагруженную (с МП) добротность СВЧ-резонатора и снижает ее величину на несколько порядков. Мощность, рассеиваемая в МП, составляет около 86 % при практически

одинаковых значениях напряженности магнитного поля (погрешность менее 10 %). Рассеиваемая в ДЭ мощность по расчетам составляет около 10 %. Программа CST Studio Suite не позволяет достаточно простыми приемами описать модель МП исходя из экспериментальных данных, а ограничивается моделями материалов со стандартными параметрами. Следовательно, для решения вопроса увеличения напряженности СВЧ-поля в резонаторе с установленным внутри ДЭ и для понимания влияния его размеров на параметры МП необходимо решить две задачи: моделирования самой МП и взаимодействия ее с СВЧ-полем, которые, к сожалению, до сих пор не решены.

В соответствии с вышесказанным эффективность нагрева МП в цилиндрическом СВЧ-резонаторе определяется как площадью ДЭ, установленного внутри резонатора, так и его высотой, от которой зависит площадь взаимодействия СВЧ-поля волны  $H_{011}$  с МП. Увеличение эффективности протекания процессов испарения, возбуждения и ионизации вводимой пробы при использовании МП, возбуждаемой в цилиндрическом СВЧ-резонаторе ( $H_{011}$ ) с ДЭ из СВЧ-керамики МСТ-10, можно достичь путем увеличения коэффициента заполнения резонатора диэлектриком.

### 2.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЗА С ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ СВЧ-РЕЗОНАТОРА

Индукционные способы возбуждения СВЧ-поля в газоразрядном объеме основаны на использовании явления электромагнитной индукции. Напряжение, индуцированное в замкнутом контуре, вызывает электрический ток, под действием которого выделяется джоулево тепло и производится работа. Поддержание тока требует от источника энергии затрат энергии, непрерывно восполняемых с помощью индукционного процесса. В соответствии с законом сохранения энергии индукционные токи всегда направлены таким образом, чтобы их собственное поле противодействовало изменению генерирующего поля (сила Лоренца).

Если внутри проводника меняется магнитное поле, то электродвижущая сила индукции порождает в проводнике замкнутые вихревые токи. Согласно правилу Ленца они вызывают размагничивание и потери энергии, выделяемые в виде тепла. Замкнутые токи обуславливают

в самом проводнике эффект поверхностной проводимости – скин-эффект [71].

Рассмотрим возникновение МП более подробно (рис. 33). Ток смещения, распространяющийся в ДЭ, создает вокруг себя (как катушка индуктивности) переменное магнитное поле  $\vec{H}$ , совпадающее с магнитным полем волны  $H_{011}$ . Согласно закону индукции с изменяющимся магнитным полем неразрывно связано электрическое поле  $\vec{E}$ . Его замкнутые силовые линии представляют собой концентрические окружности, расположенные соосно ДЭ. Напряженность электрического поля  $E$  пропорциональна расстоянию до оси индуктора и скорости изменения магнитного поля.

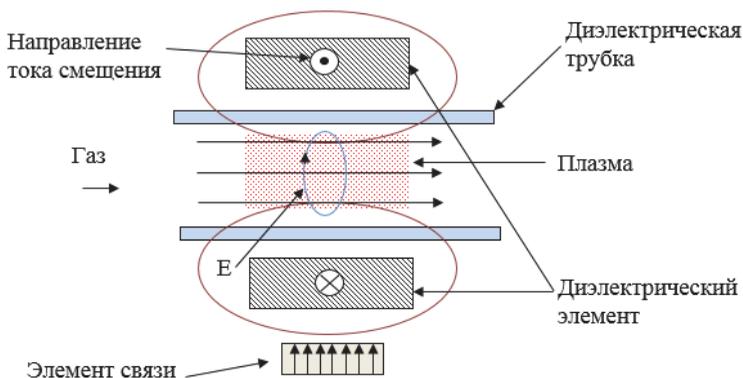


Рис. 33. Схема возбуждения индукционного газового разряда в СВЧ-резонаторе

Электрическое поле вызывает дрейфовое движение заряженных частиц. Вектор скорости дрейфа, согласно направлению действия силы Лоренца, перпендикулярен  $\vec{E}$  и  $\vec{H}$ , поэтому имеет радиальное направление. Ослабление  $\vec{H}$  ориентирует дрейф отрицательного заряда к оси индуктора, возрастание  $\vec{H}$  – от оси наружу, направление дрейфа положительно заряженных частиц противоположно. Заряженные частицы, следуя направлению кругового электрического поля, стремятся совершить круговое движение внутри индуктора. Если центр кругового движения положительно заряженной частицы совпадает с осью индуктора, то вектор скорости ее вращения везде имеет то же направление, что и вихревое электрическое поле, поэтому при возрастании  $\vec{H}$  электрическое

поле раскручивает такую частицу, а при убывании  $\vec{H}$  – тормозит. Кинетическая энергия вращения изменяется пропорционально  $\vec{H}$ . Для частицы отрицательного заряда эти зависимости противоположны.

Электрический ток в газовых разрядах переносят преимущественно свободные электроны. Возникающие в области ДЭ вихревые токи электронов замкнуты и протекают вдоль круговых линий электрического поля. Именно эти вихревые токи, созданные переменным электрическим полем, могут инициировать (только при достаточно высокой напряженности поля в газе) и поддерживать стационарный газовый разряд благодаря созданию и переносу необходимого количества носителей заряда.

Обычно МП создают внутри диэлектрической трубки, размещенной соосно внутри индуктора и необходимой для изоляции индуктора (в нашем случае – ДЭ) от контакта с плазмой. При этом трубка может быть закрытой для создания внутри необходимого давления (замкнутая система) или открытой для пропускания газа (проточная система). В замкнутой системе вихревой электрический ток ионизирует имеющийся в трубке газ (вследствие неупругих столкновений электронов с атомами) и нагревает его преимущественно за счет обычного джоулева тепла (выделение теплоты при прохождении электрического тока через проводник с определенным сопротивлением), что приводит к образованию кольцевого безэлектродного разряда. Выделение тепла соответствует произведенной электрическим током работе. Непрерывное восполнение расходуемой при этом энергии обеспечивает индукционный процесс [83].

В проточном варианте механизм ионизации и нагрева газа тот же. Отличие состоит в постоянном обновлении проходящих через трубку порций газа, превращаемых в плазму. При этом из открытого конца трубки вытекает высокотемпературная, ярко светящаяся плазменная струя, которую часто называют факелом из-за внешнего сходства с формой газового пламени.

Формирование плазмы индукционного разряда является результатом ионизации нейтральных атомов в газовом разряде. Его исходным плазмообразующим рабочим телом, поступающим в горелку, обычно является инертный или молекулярный газ или их смеси. При этом энергия, передаваемая в плазму от магнетрона через резонатор, поглощается в основном свободными электронами, а также, но в гораздо меньшей степени, ионами и молекулами. Электроны и ионизированные

молекулы, следуя за изменением СВЧ-поля, ускоряются, приобретают дополнительную кинетическую энергию, тормозятся и в результате, совершая поступательные, колебательные и вращательные движения, потребляют энергию поля и трансформируют ее в теплоту и другие виды энергии, например в свет.

Такие важнейшие свойства индукционной азотной МП, как электропроводность и способность поглощать энергию электрического и электромагнитного поля, определяются не всеми заряженными частицами, а преимущественно свободными электронами. Когда в газе имеется достаточно много электронов, роль ионизированных молекул в поведении и свойствах плазмы существенно уменьшается. Дело в том, что под действием одной и той же силы со стороны электрического поля массивная ионизированная молекула движется гораздо медленнее, чем легкий электрон, и поэтому не может эффективно почувствовать в процессе получения и переноса энергии от электромагнитного поля. Случайные столкновения электронов с нейтральными частицами (атомами и молекулами) перераспределяют избыточную кинетическую энергию, и весь ансамбль частиц становится горячим.

Повышение температуры электронов в плазме вытекает из закона сохранения энергии при передаче ее от электронов тяжелым частицам. Переменное высокочастотное электрическое поле сообщает энергию свободным электронам. Они, наряду с хаотическим тепловым движением, под действием переменного электрического поля совершают систематические свободные колебания (перемещения в пространстве), и именно это обстоятельство определяет большинство свойств и закономерностей высокочастотного разряда. Получив большую энергию из переменного поля, электроны резко ускоряются, упруго сталкиваются с нейтральными атомами и молекулами газа, а также возбуждают и ионизируют их при неупругих столкновениях. В результате столкновений атомы и ионы испускают фотоны, энергия которых охватывает широкий диапазон спектра: от вакуумного ультрафиолета до инфракрасной области.

Столкновения электронов с тяжелыми частицами нарушают строго гармонический режим их свободных колебаний. При этом они отдают тяжелым частицам небольшую часть своей кинетической энергии, резко меняют направление движения и теряют приобретенную в электрическом поле скорость. Такое внезапное изменение направления движения электронов при столкновительном рассеянии мешает им приобрести полную длину свободного пробега, которую может вызывать приложенная

электрическая сила. Другими словами, длина свободного пробега электрона ограничивается плотностью газа в плазме. Это обусловлено тем, что после нового столкновения каждый электрон начинает ускоряться в переменном электрическом поле заново.

Энергия, которой электрон обладает после столкновения (до начала нового ускорения), фактически является теплотой. Следовательно, в каждом акте столкновения внутренняя энергия системы возрастает на величину, примерно равную приобретенной электронами в промежутке между столкновениями, т. е. на среднюю кинетическую энергию электронов. В промежуток времени до следующего столкновения с тяжелой частицей электрон вновь получает добавку кинетической энергии из наложенного электрического поля.

Разность между энергией, приобретаемой электронами из электрического поля, и энергией, отдаваемой ими тяжелым частицам при столкновениях, определяет температуру электронов в плазме. Температура электронов в плазме обычно выше температуры тяжелых частиц. Разность этих температур уменьшается при снижении напряженности электрического поля и увеличении давления, приводящего к уменьшению длины свободного пробега электрона. При атмосферном давлении именно высокая частота столкновений электронов с атомами индуцирует хаотическое движение электронов.

Чем выше поднимается концентрация электронов в плазме, тем больше их столкновений с тяжелыми частицами происходит в единицу времени и, следовательно, более эффективным становится нагрев атомов и ионов в плазме. Максимальная температура плазмы в диэлектрической трубке горелки зависит от общей мощности, выделяемой в плазме, и скорости продувания газа через трубку.

Критерием возникновения разряда является следующее условие: энергия электрона в конце свободного пробега должна быть больше энергии ионизации атомов плазмообразующего газа. Это критическое состояние для большинства электронов и ионов возникает в рассмотренных выше лавинных процессах.

Для эффективной ионизации необходимы многочисленные столкновения с нейтральными атомами, что возможно только при высокой плотности электронов в плазме. Вероятность ионизации атомов  $M$  растет от нуля (энергия электронов  $E_{\text{кин}}(e) = E_I(M)$ ) до максимального значения при энергии электронов  $E_{\text{кин}}(e) \approx (3-4)E_I(M)$ , где  $E_I(M)$  – первый потенциал ионизации элемента (затрачиваемая энергия для отрыва

одного электрона от нейтрального атома). При этом в процессе каскадной ионизации некоторая часть электронов и ионов теряется в результате их рекомбинации, но при достаточной энергии  $E_{кин}$  ( $e$ ) процесс развивается очень быстро, и примерно после двадцати эффективных взаимодействий образуется около миллиона электронов и ионов. Быстрый рост их плотности в плазме сопровождается адекватным увеличением их кинетической энергии. При этом электроны очень интенсивно колеблются в электромагнитном поле, испытывают частые хаотические столкновения с нейтральными частицами, передают им свою энергию в упругих и неупругих столкновениях и вновь получают энергию из электромагнитного поля.

Таким образом, после принудительного зажигания разряда с помощью вспомогательной высоковольтной искры (образующей первичные свободные электроны) и последующего развития каскадных процессов в течение нескольких миллисекунд в плазмообразующем газе создается концентрация электронов и ионов, достаточная для образования самоподдерживающейся плазмы, содержащей возбужденные и эмитирующие свет атомы и ионы.

## 2.4. ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАЗМЫ В ТРЕХЩЕЛЕВОЙ КВАРЦЕВОЙ ГОРЕЛКЕ

Микроволновая плазма, как уже говорилось выше, может принимать различные формы как за счет использования различных типов волн СВЧ-резонаторов, конструкций и размеров горелок, в которых она локализуется и формируется, так и за счет применяемого типа газа [84].

Первооткрывателями в разработке горелок для плазменных источников стали Бабат и Рид [85]. Рид вводил в горелку газ тангенциально, что создавало в центре ее область пониженного давления и обеспечивало стабилизацию разряда. В настоящее время широкое распространение для ИСП получила горелка Фассела – Скота, состоящая из трех соосно установленных кварцевых трубок (рис. 34, 35) [86]. Поток газа, подаваемый в зазор между промежуточной и внешней трубками («внешний», или «охлаждающий»), с одной стороны, служит плазмообразующим газом, с другой – отжимает раскаленную плазму от стенок внешней трубки, предохраняя ее от разрушения [87]. В зазор между промежуточной трубкой и внутренней трубкой – инжектором подается «промежуточный» поток газа, который с одной стороны, защищает инжектор

от образования на его поверхности солевых отложений, с другой – позволяет «поддерживать» положение плазмы относительно индуктора на одном уровне [87].

Анализируемое вещество в виде аэрозоля потоком транспортирующего газа (транспортирующий поток, как правило, является потоком распылителя) переносится от устройства создания аэрозоля по транспортирующей трубке в инжектор горелки, где пробивает осевую, наименее вязкую часть плазмы и, проходя по образовавшемуся каналу сквозь высокотемпературную зону разряда, испаряется, атомизируется и ионизируется (рис. 34) [37, 87–89]. Положение плазмы в пространстве изменчиво. Изменяя мощность и скорости трех газовых потоков, можно в некоторых пределах перемещать плазмод в горелке [86].

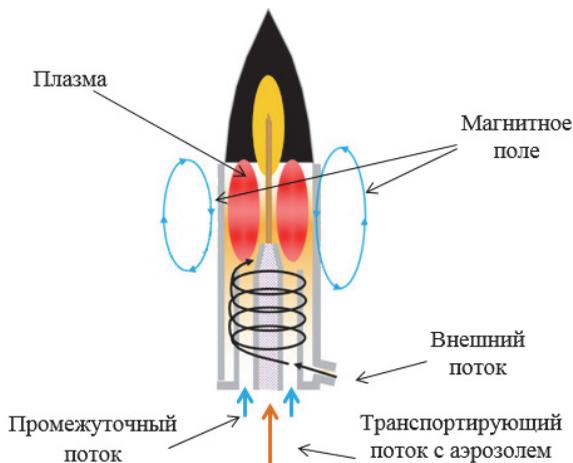


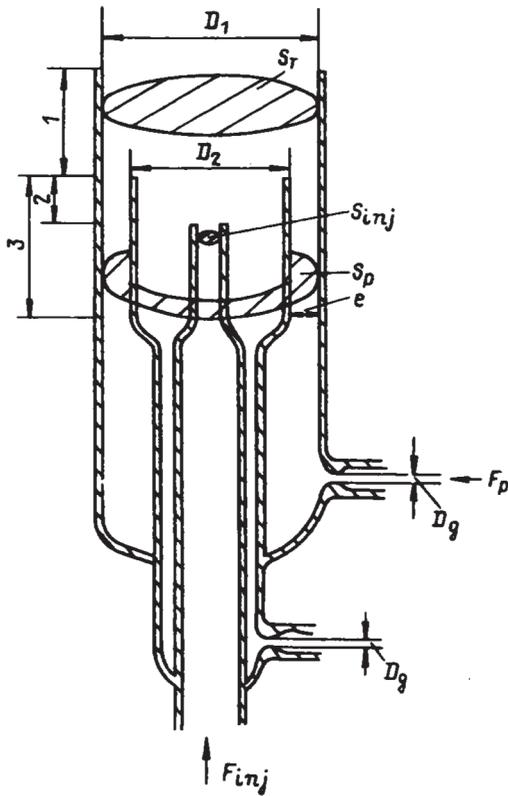
Рис. 34. Схематическое изображение трехщелевой кварцевой горелки [37]

Наибольшее влияние на аналитические характеристики плазмы оказывают конструкция и качество изготовления горелки. Форма горелки влияет на эффективность переноса энергии к плазме, ее стабильность, степень концентрирования аналита в узком центральном канале, эффективность нагрева аналита и пространственное распределение излучения аналита и плазмообразующего газа.

Теоретическое рассмотрение условий для поддержания разряда показало [88], что линейная скорость газа, проходящего через горелку, должна быть равной или выше определенной критической скорости  $V_c$ .



a



б

Рис. 35. Фотография (а) и схема (б) кварцевой горелки [37]

Величина внешнего потока газа  $F_p$  связана с площадью кольцевого зазора  $S_p$  (между внешней и промежуточной трубками горелки) и линейной скоростью  $V_p$  :

$$F_p = S_p V_p . \quad (13)$$

Этот поток попадает в плазмод, где расширяется в  $T/293$  раза [37] ( $T$  – температура плазмы), и скорость в верхней части горелки  $V_t$  становится равной

$$V_t = F_p \frac{T}{293 S_t} , \quad (14)$$

где  $S_t$  – площадь верхней внутренней части горелки.

При нормальной работе  $V_t$  и  $V_p$  превышают критическую скорость  $V_c$ , при которой наступает срыв плазмы. Результаты расчетов по приведенным выше формулам показывают, что предельная величина зазора между внешней и внутренней трубками не должна превышать 0,08 мм, что в практических условиях производства трудно осуществимо. Для выхода из сложившейся ситуации придется либо увеличивать расход газа в зазоре, либо уменьшать диаметр трубки. Ограничение диаметра трубки принципиально связано с размером плазмы и ее скин-слоем – радиус трубки не может быть меньше толщины скин-слоя [11].

Согласование потоков защитного плазмообразующего газа с газом распылителя, мощностью, вкладываемой в разряд, и положением зоны наблюдения является важной задачей. При малой скорости поток аэрозоля распылителя не может пробить канал в «вязком» плазменном сгустке, и аэрозоль вынужден обтекать его по внешней стороне. При слишком большой скорости газа сокращается время пребывания анализа в высокотемпературной зоне плазмы [90, 91].

В случае неоднородной оптически тонкой плазмы [92], к которой относится МП, в наблюдаемую яркость вносят вклад различные слои плазмы, каждый из которых имеет свою излучательную способность и свою толщину, что вызвано различием состава, температур и плотностей электронов в плазме. Наоборот, при анализе плазмы по наблюдаемой суммарной интенсивности можно обнаружить отдельные слои

плазмы с различной излучательной способностью. Обычно все зоны плазмы не видны. Центральный канал легко выявить, если ввести в плазму концентрированный раствор соли натрия – канал окрашивается в желтый цвет (рис. 36).

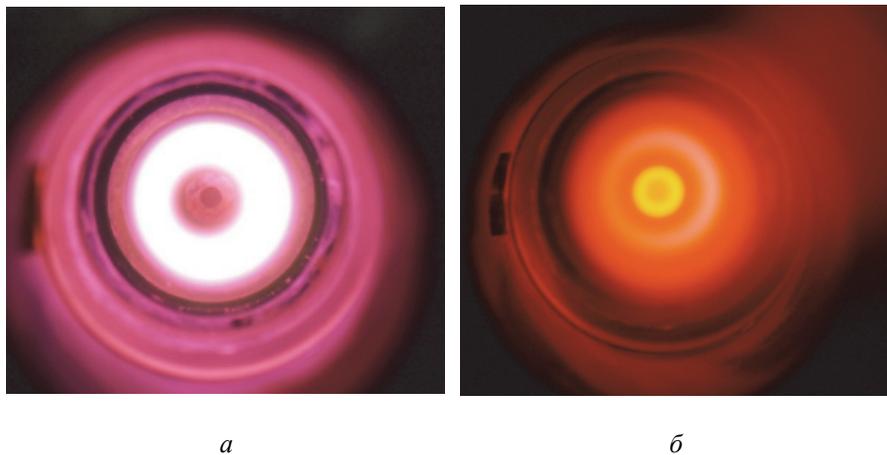


Рис. 36. Аксиальный обзор МП без введения в нее пробы (а) и с введением в нее раствора соли натрия с концентрацией 50 мг/л (б)

Полученная МП является стабильной во времени и пространстве. Наиболее заметна (рис. 37) ярко светящаяся зона нагрева плазмообразующего газа – Г. В центральной зоне МП находится относительно более темный центральный канал (рис. 37, а), который окрашивается при распылении аэрозоля пробы, содержащего достаточное количество растворенного вещества. В центральном канале при введении пробы выделяются зоны предварительного нагрева и первичного излучения атомов и ионов – А и Б, образующие в месте слияния аналитическую зону – Д (штрих-пунктир на рис. 37, б). Конусообразная форма зон А и Б связана с расширением МП при ее нагреве и уменьшении скорости движения частиц аэрозоля. Поток аэрозоля, достигая температур в несколько тысяч градусов, проходит стадии испарения, атомизации и ионизации, начинает излучать свет в так называемой нормальной аналитической зоне Д [90].

Разделение в пространстве области излучения МП и области излучения аэрозоля обеспечивает высокое отношение интенсивности спектральных линий и фона МП. Часть факела, расположенного выше

аналитической зоны, как правило, для измерений не используют, поскольку в ней велики флуктуации и наблюдается интенсивная эмиссия молекулярных полос.

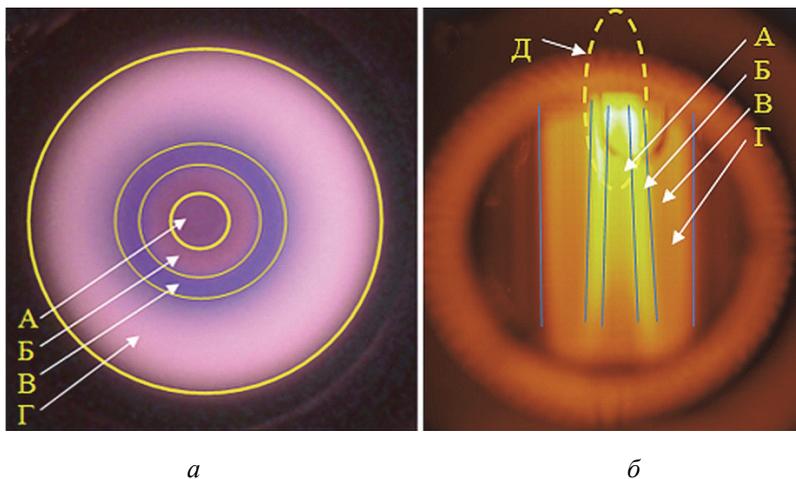


Рис. 37. Зоны МП при аксиальном и радиальном наблюдении:

А – центральная зона с «холодным» аэрозолем пробы, вытекающим из инжектора горелки; Б – периферийная «горячая» зона аэрозоля, нагреваемая МП; В – область взаимодействия плазмообразующего газа МП и аэрозоля пробы; Г – зона нагрева плазмообразующего газа с максимальной температурой плазмообразующего газа – азота; Д – аналитическая зона с максимальным отношением «интенсивность спектральной линии / фон МП»

Аналогичную структуру имеет ИСП (рис. 38, а, б) [86, 91, 93]. Отличие в толщине ИСП и МП обусловлено различием толщины скин-слоя, зависящего от частоты электромагнитного поля, возбуждающего плазму, его магнитной проницаемости и сопротивления. Плазма, получаемая в резонаторе Хаммера [32] (рис. 38, д, е), имеет форму серпа, что не позволяет эффективно нагревать весь аэрозоль и приводит к эффекту выталкивания аэрозоля на стенки горелки, в результате чего горелка быстро выходит из строя. Полученная МП схожа по форме и размеру с МП, получаемой в МІСАР [33].

Для увеличения эффективности нагрева ИСП и снижения расхода плазмообразующего газа в работе [93] предложено использовать мини-горелку. Результатом использования мини-горелки является уменьшение расхода аргона на 70 % (до 6 л/мин) и увеличение удельной мощности

более чем в 4 раза (рис. 39). На основании экспериментальных измерений, представленных в работе [93], использование мини-горелки приводит к увеличению температуры плазмы на  $\sim 1000$  К, снижению влияния ЛИЭ и ПО для некоторых элементов.

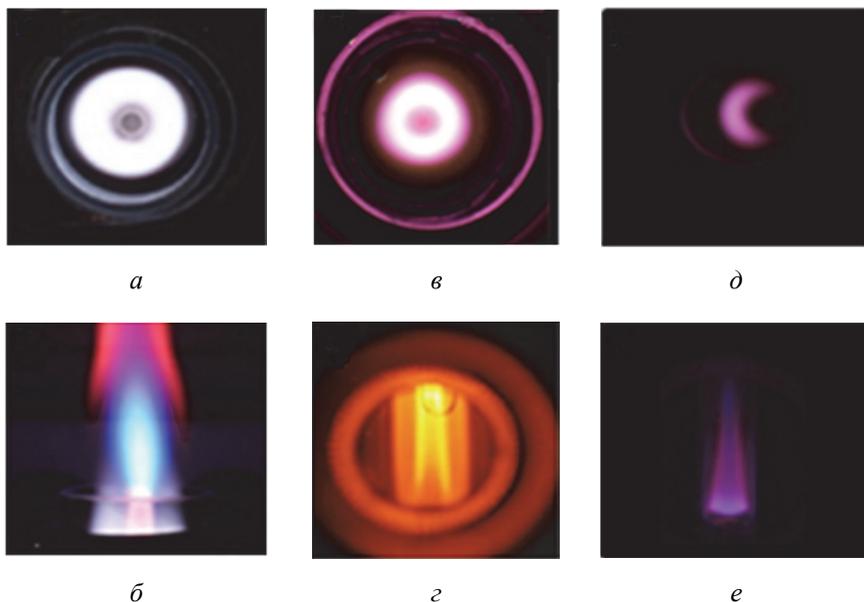
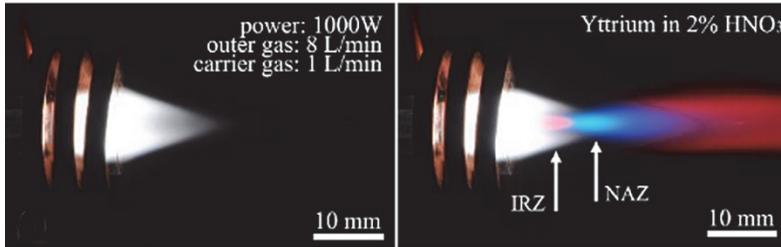


Рис. 38. Внешний вид плазмы при аксиальном и радиальном обзоре:

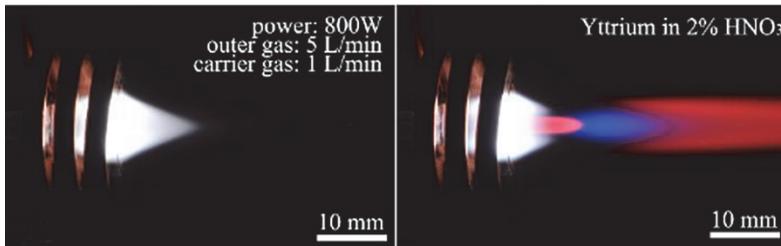
*a, б*) индуктивно связанная плазма; *в, г*) созданный источник МП;  
*д, е*) МП Agilent MP-AES 4100 [32]

Полученная в разработанном СВЧ-резонаторе с ДЭ тороидальной формы МП имеет внутренний диаметр центральной зоны около 5 мм. Для увеличения эффективности возбуждения аэрозоля в такой плазме теоретически необходимо сжать центральный канал, т. е. приблизить к струе аэрозоля зону энерговклада СВЧ-энергии. Использование мини-горелки с уменьшением внутреннего диаметра ДЭ может привести к повышению эффективности возбуждения МП и к некоторому увеличению ее температуры. Негативным эффектом может стать снижение отношения интенсивности спектральных линий и фона МП в аналитической области ввиду увеличения излучения плазмообразующего газа. Другим негативным следствием может стать образование

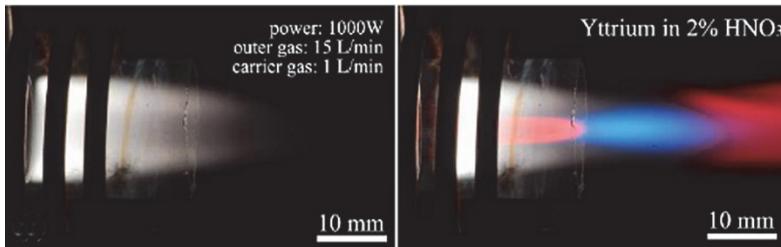
солевых отложений на внутренней поверхности горелки из-за сближения стенок горелки с МП.



*a*



*б*



*в*

Рис. 39. Сравнение размеров ИСП, получаемой в мини-горелке [93] (*а, б*) и горелке Фассела (*в*)

Несомненно, что предложенный путь использования мини-горелки, а также увеличение поглощаемой МП энергии в перспективе требуют проверки и экспериментального подтверждения.

## 2.5. СИСТЕМЫ ВВОДА ПРОБЫ В ПЛАЗМУ

Анализируемое вещество обычно вводится в МП в виде аэрозоля пробы или газа [10, 88]. Это связано с тем, что анализ проб в виде растворов обладает определенной универсальностью: многие анализируемые объекты изначально существуют в виде жидкостей (биологические жидкости, поверхностные и подземные воды, масла и продукты переработки нефти и т. д.), а любую твердую пробу в конечном счете всегда можно перевести в соответствующий раствор. Кроме того, переводение перед анализом твердых объектов в раствор позволяет обойти ряд трудностей, связанных со структурой (неоднородностью) твердой фазы, и можно получить результаты, используя относительно простые градуировочные стандарты. Эти преимущества заставляют мириться с явными недостатками такого способа: растворение проб зачастую продолжительно и трудоемко; всегда существует риск загрязнения пробы или потери летучих компонентов; растворение зачастую сопровождается разбавлением, что ведет к повышению ПО. Наряду с введением в плазму проб в виде распыленного аэрозоля, достаточно широко применяется ввод газообразных проб, полученных при испарении твердых образцов, например, в электротермических атомизаторах, в дуге и искре [10, 94–96].

Для полного протекания относительно медленных процессов десольватации, атомизации и ионизации помимо высокой температуры МП требуется обеспечение малых размеров вводимых частиц и увеличение времени (продолжительности) их пребывания в зоне нагрева, т. е. использование относительно небольшого расхода транспортирующего газа  $\sim 1$  л/мин. Что касается требований к предельному размеру частиц, то прямые измерения показывают, что в случае введения в плазму твердых частиц  $Al_2O_3$  (лазерная или искровая абляция) полностью испаряются в плазме, не доходя до аналитической зоны, только частицы с диаметром меньше 1 мкм [37]. Для снижения флуктуаций аналитических сигналов желательно вводить в плазму аэрозоль, размеры капель которого изменяются в узких пределах, а для уменьшения ПО необходимо максимально повышать концентрацию частиц аэрозоля. При введении проб в виде тумана повышение концентрации определяемых частиц неизбежно сопровождается увеличением в плазме паров растворителя. Сигналы же очень чувствительны к величине загрузки плазмы парами воды и особенно – к величине органических растворителей [97].

Идеальная система введения проб должна с высокой эффективностью генерировать мелкодисперсный аэрозоль с узким распределением частиц по размерам и их высокой концентрацией при небольшом расходе транспортирующего газа и, желательно, с умеренной концентрацией паров растворителя.

Наиболее важными характеристиками аэрозоля являются его концентрация (масса капель в единице объема газа) и распределение частиц по размерам. Для адекватного описания спектра аэрозольных частиц конденсированного и химического происхождения наиболее часто употребляют логарифмически нормальное распределение [37]

$$f(r)dr = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln(\beta_g)} \exp\left[-\frac{(\ln(r) - \ln(r_g))^2}{2 \ln^2(\beta_g)}\right] d \ln r, \quad (15)$$

где  $r_g$  – среднегеометрический радиус частиц;  $\beta_g$  – стандартное геометрическое отклонение.

При создании аэрозолей с помощью пневматических или ультразвуковых распылителей для отделения крупных капель на пути аэрозоля обычно помещают отражательную пластинку или шарик – импактор [88]. Таким образом, в плазму попадает не первичный аэрозоль, возникающий в распылителе, а модифицированный.

Эмпирические уравнения позволяют оценивать средний размер капель первичного аэрозоля, т. е. аэрозоля, образующегося в распылителе. Проходя через туманную (распылительную) камеру, капельки при контакте с поверхностями камеры или специальных импакторов дробятся или сливаются, а крупные капли оседают и стекают в слив. В результате из камеры выходит преобразованный вторичный аэрозоль, в котором отсекаются капли с диаметром больше критического  $D_c$ . На пути от распылительной камеры до горелки аэрозоль претерпевает дальнейшие изменения: наиболее крупные капли оседают, а мелкие испаряются. Поэтому распределение капель третичного аэрозоля более узкое и сдвинуто в сторону меньших размеров. Согласно [88] на каплю в газе действуют три силы:

1) внешняя сила, имеющая гравитационную или центробежную природу;

2) выталкивающая сила, действующая параллельно внешней, но в противоположном направлении;

3) сила сопротивления, появляющаяся при наличии разности скоростей капли и газа.

В связи с этим при описании процессов разделения капель в распылительных камерах учитывают осаждение капель на стенках под действием сил гравитации, инерции (в частности, в результате удара о поверхность), турбулентного перемещения, диффузии, центробежных и электростатических сил, нагревания и агломерации капель (рис. 40).

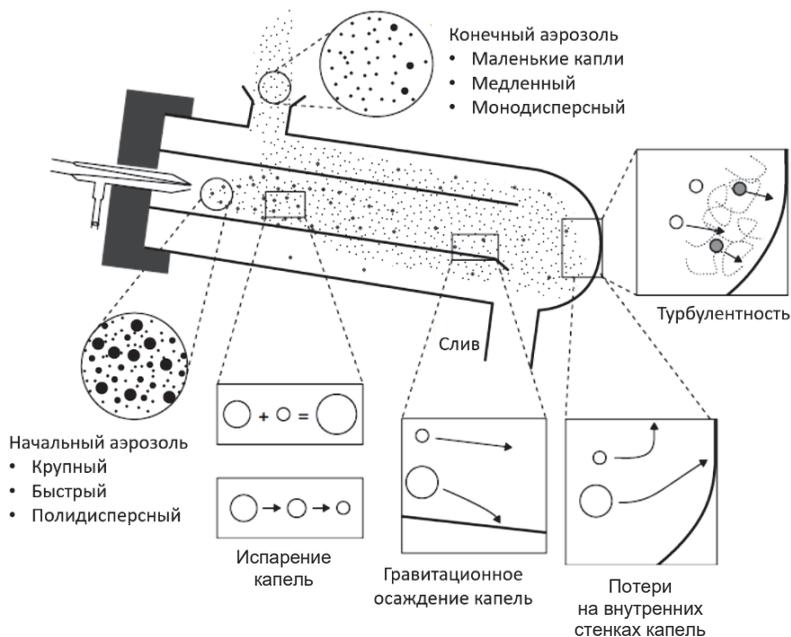


Рис. 40. Схема работы распылительной камеры Скотта [88]

В качестве параметров, позволяющих охарактеризовать работу распыляющих систем (распылитель и камера), предложено использовать:

1) эффективность распыления и транспорта тумана, равного отношению массы аналита, достигшего горелки, к общей массе распыленного аналита;

2) массу аналита, поступающего в горелку в секунду;

3) распределение частиц по размерам;

4) максимальный и предельный размер капли, достигшей горелки;

5) уровень флуктуаций аналитического сигнала, связанных с работой распылительной системы.

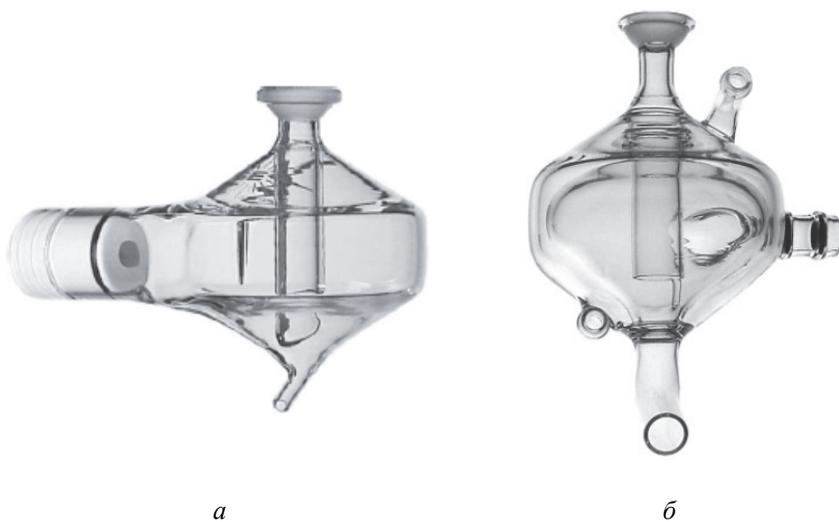
С практической точки зрения очень важными характеристиками распыляющих систем являются способность распылять концентрированные растворы солей без засорения, коррозионная устойчивость, минимальная «память», обеспечение долговременной стабильности сигналов, простота изготовления, механическая прочность и низкая стоимость.

Эксперименты [88] показали, что пневматические распылители обладают низкой эффективностью – 0,5–5 %. Эффективность зависит от типа распылителя, расходов распыляющего газа и распыляемого раствора. Однако масса раствора, поступающего в плазму в единицу времени, для большинства систем находится в достаточно узких пределах и составляет в среднем 2,5 мг/мин [98]. Этим объясняется слабая зависимость реальных ПО элементов от типа использованного пневматического распылителя. Экспериментальные методы исследования распределения аэрозоля по размерам показывают, что капли аэрозоля, поступающие в плазму, имеют размеры 0,7–15 мкм [88].

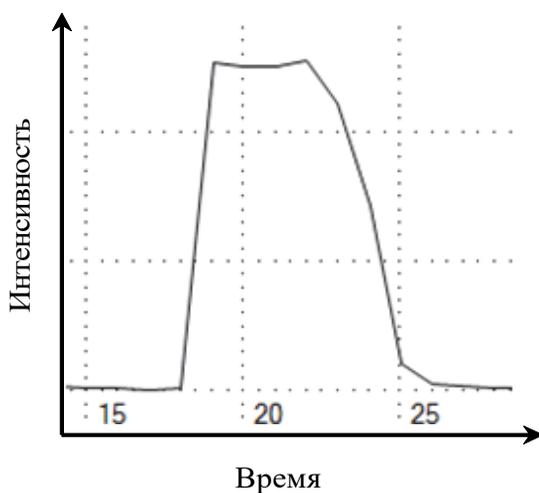
Процессы распыления растворов являются основным источником нестабильности аналитических сигналов в ИСП-АЭС и МП-АЭС и источником ряда погрешностей [82]. Так, общий уровень шумов аналитических сигналов растет с увеличением концентрации вводимых растворов [37]. Еще одним источником нестабильности сигналов служит нагревание камеры в процессе измерений [12]. Окружение камеры водяной или газовой рубашкой (рис. 41, б) и тщательное экранирование камеры от высокочастотного поля и излучения плазмы заметно (в 3 раза) снижают флуктуации сигналов [88].

При анализе свободной подачи растворов в распылитель обнаружена одна из причин систематических погрешностей – зависимость скорости подачи пробы от изменения ее вязкости [37].

Использование циклонных распылительных камер (рис. 41) имеет огромное преимущество перед распылительными камерами Скотта – малый внутренний объем с минимальной зоной застоя капель аэрозоля. Одним из следствий этого преимущества является минимальное время промывки системы ввода пробы и в том числе распылительной камеры при анализе растворов, что существенно увеличивает производительность всей системы. На рис. 42 приведен график циклов промывки. При распылении раствора железа с концентрацией 50 мг/л время промывки до фонового значения интенсивности спектральной линии при скорости вращения головки перистальтического насоса 100 об/мин составляет около 3–5 с.



*Рис. 41.* Фото циклонной распылительной камеры Double-Pass и циклонной распылительной камеры с рубашкой [88]



*Рис. 42.* Типичная временная картина промывки системы распыления пробы

Наибольшее распространение в технике ИСП получили стеклянные и пластиковые концентрические распылители, выпускаемые такими фирмами, как Glass Expansion, Mainhard, Precision Glass Blowing, для различных применений (рис. 43).

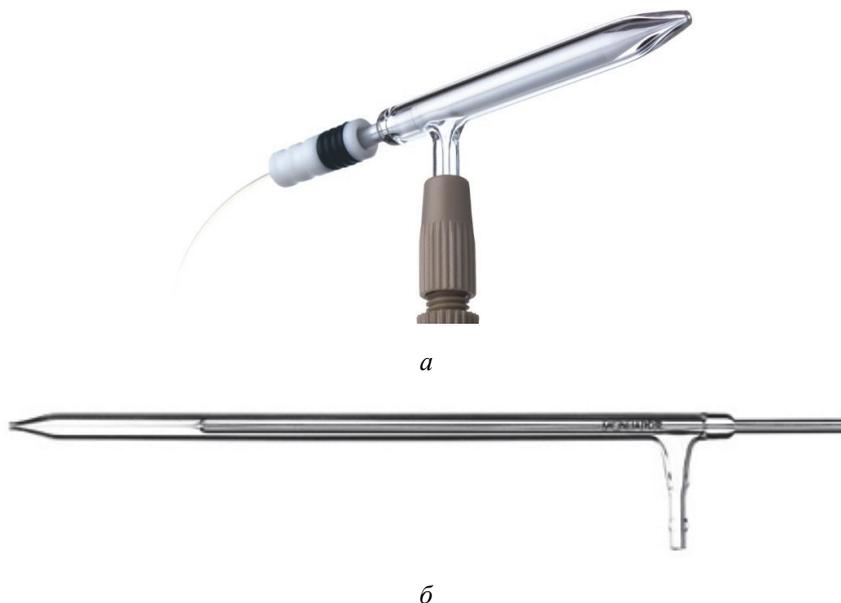


Рис. 43. Внешний вид пневматического распылителя (а) и DIHEN (б)

Расход пробы в распылителях, используемых в оптических спектрометрах, составляет, как правило, 1–2 мл при расходах газа 0,7–1,0 л/мин. Обычно концентрические распылители применяются без перистальтического насоса, но принудительная подача со скоростью ниже свободной улучшает аналитические характеристики и позволяет сократить расход пробы без существенного снижения величины аналитического сигнала. Уменьшение расхода пробы в 10 раз снижает сигналы лишь в 3 раза.

Повысить эффективность введения проб в МП можно, используя специальный микрораспылитель DIHEN (от англ. – *Direct Injection High Efficiency Nebulizers*), установленный вместо инжектора горелки. Это высокоэффективный распылитель прямого ввода (рис. 43, б) [98–102], который позволяет вводить пробу с расходом от 50 до

200 мкл/мин и эффективностью 100 %. Распылитель DИНЕН имеет ряд существенных недостатков. Он склонен к засорению и разрушению, так как находится в непосредственной близости от плазмы, более чувствителен к матрице и при анализе реальных проб показывает худшие параметры воспроизводимости [45, 74, 98, 102]. Области использования такого распылителя ограничены в основном МС с ИСП в задачах, где объем пробы ограничен и требуется определение содержания элементов ниже уровня нанограмм на литр (нг/л).

---

---

## Глава III

# РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОМЕТРА С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ

---

---

### 3.1. СПЕКТРАЛЬНЫЙ ПРИБОР

Моделирование химического состава азотной МП, проведенное в главе 1, показывает, что ее спектр, несмотря на пространственное разделение зон излучения плазмообразующего газа и пробы, будет состоять в основном из электронно-колебательно-вращательных полос двухатомных молекул азота и их производных, а также атомных и ионных линий элементов Периодической системы. Спектры излучения систем полос двухатомных молекул NO, NH, OH, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup> согласно [103] расположены в области от ~ 200 до 800 нм, как и аналитические линии определяемых элементов. Следовательно, требуется применение спектрального прибора с высокой разрешающей способностью [104].

Для получения спектров излучения МП был использован высоко разрешающий спектральный прибор «Гранд», 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 (рис. 44). Рабочий спектральный диапазон спектрального прибора «Гранд» 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) [105].

Регистрация спектра излучения МП осуществляется одновременно двумя гибридными сборками МАЭС по 14 ПЗС-линеек с обратной

засветкой БЛПП-2000 в каждой [106]. Структурная схема МАЭС показана на рис. 45. Анализатор состоит из гибридной сборки линеек фотодиодов и блока электронной регистрации. Гибридная сборка представляет собой массив бескорпусных линеек фотодетекторов БЛПП-2000, расположенных на едином основании, охлаждаемом холодильниками Пельтье, и платы управления гибридной сборки, подключенной к линейкам посредством гибких полиамидных шлейфов. Излучение, падающее на фоточувствительную область гибридной сборки, преобразуется линейками в электрический сигнал. Выходной сигнал каждой линейки в плате управления гибридной сборки усиливается и оцифровывается посредством аналого-цифрового преобразователя параллельно.

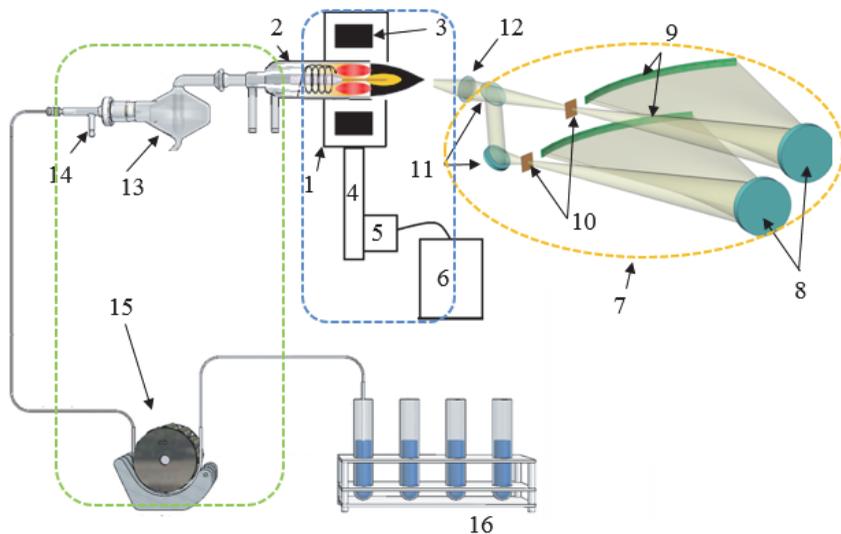


Рис. 44. Структурная схема спектрометра «Гранд-СВЧ»:

1 – СВЧ-резонатор; 2 – плазменная горелка; 3 – диэлектрический элемент; 4 – волновод; 5 – СВЧ-магнетрон; 6 – высоковольтный источник питания магнетрона; 7 – спектральный прибор «Гранд»; 8 – дифракционные решетки; 9 – детекторы излучения на основе ПЗС-линеек; 10 – входные щели спектрометра; 11 – зеркала для разделения пучка света на два; 12 – система освещения входной щели спектрометра; 13 – распылительная камера; 14 – пневматический распылитель; 15 – перистальтический насос; 16 – проба

Блок электронной регистрации состоит из блока преобразования питающих напряжений, где формируются уровни напряжений, необходимые

для работы линеек фотодетекторов, и контроллера, осуществляющего координацию работы прибора в целом в зависимости от команд, поступающих от персонального компьютера из программного обеспечения для проведения спектрального анализа «Атом». Блок связи с компьютером предназначен для обмена управляющими командами и данными между контроллером и программой «Атом». В блоке связи для коммуникации используется сетевой интерфейс Gigabit Ethernet с передачей данных посредством транспортного протокола *TCP* (от англ. *Transmission Control Protocol* – протокол управления передачей). Базовая экспозиция МАЭС составляет от 1 мс и выше.

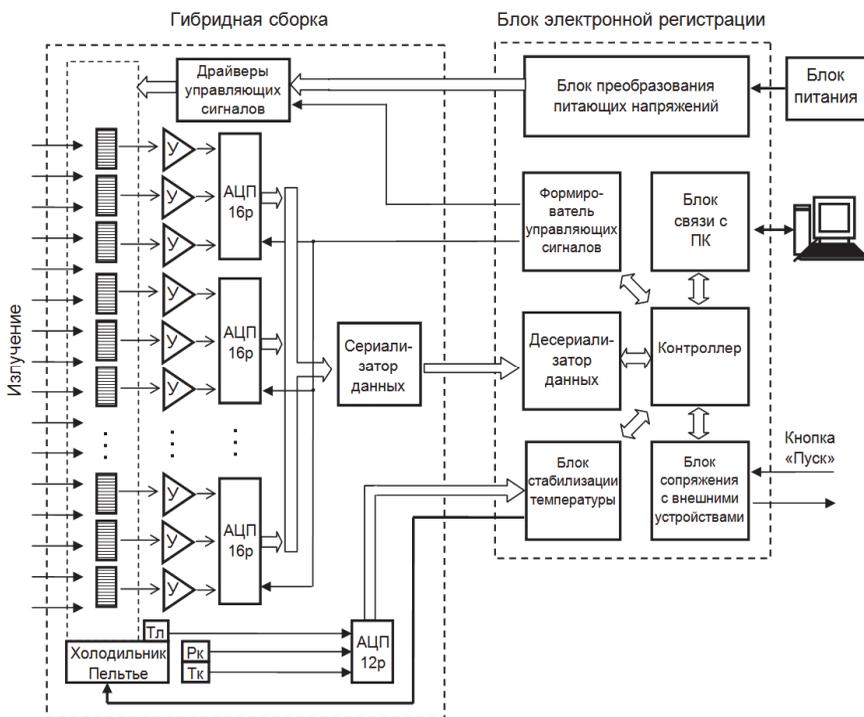


Рис. 45. Структурная схема быстродействующего МАЭС с линейками БЛПП-2000

В экспериментах использовался аксиальный способ наблюдения МП с проецированием изображения центральной аналитической области линзой  $f = 110$  мм (ахромат) на щель спектрального прибора в соотношении 1 : 1.

На рис. 46 показан внешний вид спектрометра «Гранд-СВЧ».



*Рис. 46.* Спектрометр «Гранд-СВЧ»

Получение, обработка и анализ спектров излучения МП осуществляются с помощью программного обеспечения «Атом» [107], которое позволяет проводить математические операции со спектрами – вычитание, умножение и деление, что необходимо для работы со спектрами МП.

### 3.2. СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ МП

Все известные источники света характеризуются таким важным параметром, как распределение энергии по спектру излучения. Известно, что спектр ИВС, обладающий относительно большой энергией возбуждения (лазерная плазма, высоковольтная искра, ИСП), состоит, как правило, из линий однозарядных ионов и нейтральных атомов с энергией возбуждения  $> 7$  эВ. При повышении температуры плазмы в спектрах излучения появляются линии двух и более зарядных ионов, что для спектрального анализа является негативным фактором, приводящим к существенному увеличению наблюдаемых спектральных наложений.

В источниках с энергией возбуждения  $< 4$  эВ, наоборот, преобладают спектральные линии нейтральных атомов и полосы излучения молекулярных соединений и практически отсутствуют линии многозарядных ионов [108, 109]. Так, в пламени ацетилен/воздух не возбуждаются линии галогенов Cl (хлор), F (фтор) и т. д. С точки зрения исследователя (химика-аналитика), эмиссионный спектр источника света при возбуждении исследуемого объекта должен содержать линии всех определяемых элементов с достаточной интенсивностью для возможности определения низких содержаний элементов. При этом должны отсутствовать спектральные наложения, которые, несомненно, встречаются в практике спектрального анализа даже при использовании спектрометров высокого (менее 10 пм) разрешения.

В молекулярной азотной МП большая часть излучения фона расположена в ультрафиолетовой области спектра и представляет собой высокоструктурированные молекулярные полосы различной интенсивности (рис. 47) [50, 110]. Молекулярный спектр возникает в результате изменения вращательной, колебательной и электронной энергий молекул. С повышением температуры газа происходит возбуждение энергетических уровней молекул, а затем при достаточной температуре – их диссоциация. Из возбужденных состояний молекула может переходить в энергетически более низкие состояния и испускать кванты света.

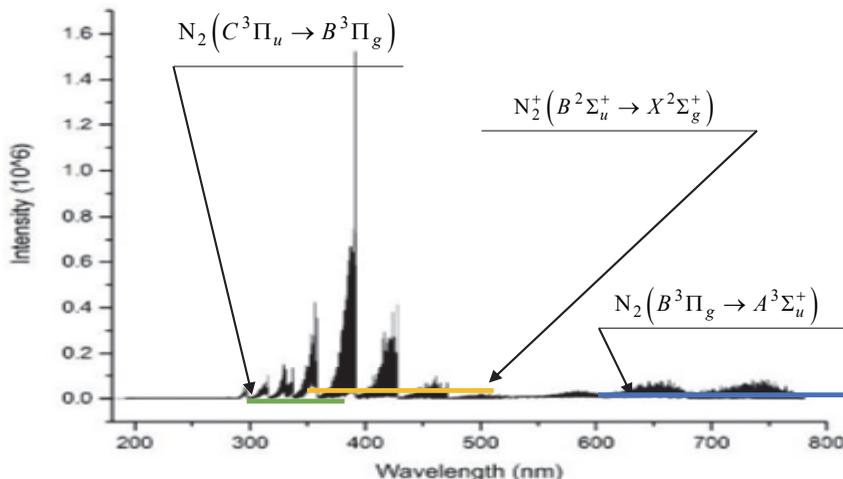
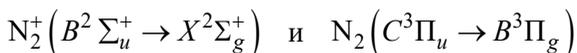


Рис. 47. Спектр излучения МП без добавления в нее водного аэрозоля, полученный на спектрометре Agilent MP-AES [50]

Обычно разница между электронными уровнями молекулы составляет от 1 до 10 эВ, между колебательными состояниями одного и того же электронного уровня  $\sim 0,25$  эВ, а между вращательными  $\sim 0,005$  эВ, поэтому возникающий спектр молекулярной эмиссии состоит из множества линий колебательных и вращательных переходов. При использовании спектрометра с высокой разрешающей способностью вращательная структура полос молекул разрешена и представляет собой отчетливую последовательность отдельных линий [60].

В азотной МП без добавления водного аэрозоля (рис. 48) фон состоит из полос двух систем излучения молекулярного азота, соответствующих двум электронно-колебательно-вращательным переходам молекулы  $N_2$  и одного перехода – молекулы  $N_2^+$  [64]. Первая положительная полоса молекулярного азота наблюдается в области 550–780 нм и обусловлена переходом  $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$ . Вторая положительная система расположена в области 280–340 нм и обусловлена переходом  $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ . Молекулярные полосы  $N_2$  имеют более низкую интенсивность, чем полосы  $N_2^+$ , причем основной колебательный переход (0–0) электронного перехода  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$  является самым интенсивным и расположен в области спектра около 390 нм. При детальном рассмотрении структуры молекулярных полос



видно их пересечение в области 320–350 нм (рис. 48).

При введении в плазму водного аэрозоля фон МП существенно меняется (рис. 49, 50). Присутствие молекул воды  $H_2O$  в МП дополнительно к диссоциации молекулярного азота оказывает глобальное влияние на химический состав азотной МП [50].

На рис. 50 показаны часто встречающиеся в азотной МП свободные радикалы (NH, NO и OH), которые возникают в результате химических реакций воды (и продуктов ее распада) в МП. В области спектра 306–320 нм имеются перекрывающиеся спектральные полосы молекулы  $OH(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$  и полосы  $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ . Полосы NO расположены в области 190–280 нм и соответствуют переходам

$\text{NO}(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$  и  $\text{NO}(B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi)$  –  $\beta$  и  $\gamma$  системы [112, 113]. В области 336 нм видны интенсивные ветви  $P$ ,  $Q$ ,  $R$  полосы  $\text{NH}$ , соответствующие переходу  $\text{NH}(A^3\Pi \rightarrow X^2\Sigma^-)$  (рис. 50) [111, 112]. Полосы радикала  $\text{OH}(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$  расположены около 308 и 285 нм [114].

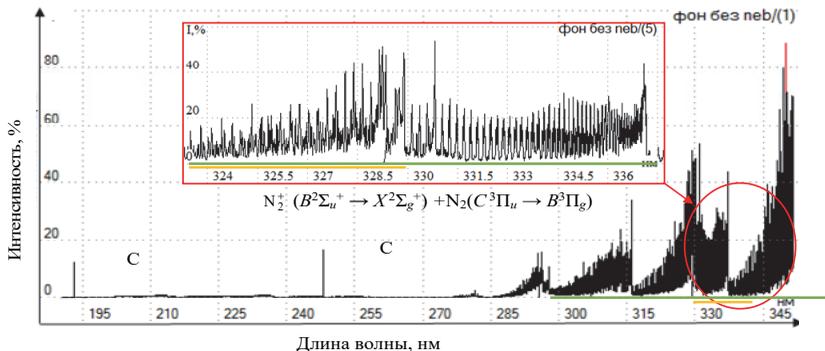


Рис. 48. Область спектра МП с линиями углерода и полосами  $\text{N}_2$  190–350 нм (без введения в плазму пробы), зарегистрированная спектральным прибором «Гранд»

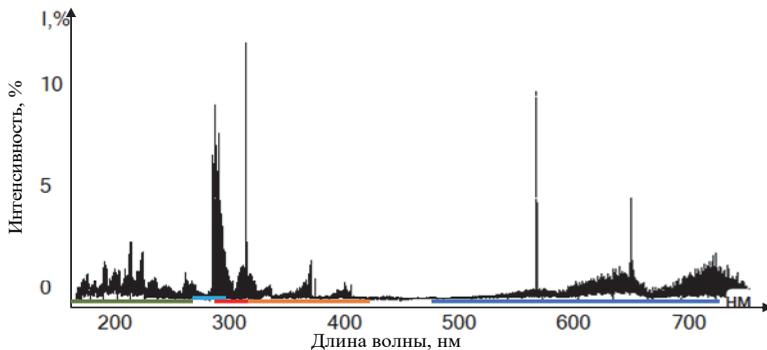
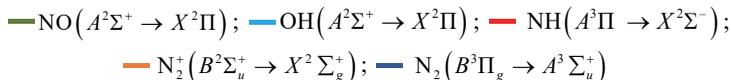


Рис. 49. Спектр азотной МП в области 190–760 нм при добавлении в нее водного аэрозоля, зарегистрированный спектральным прибором «Гранд»:



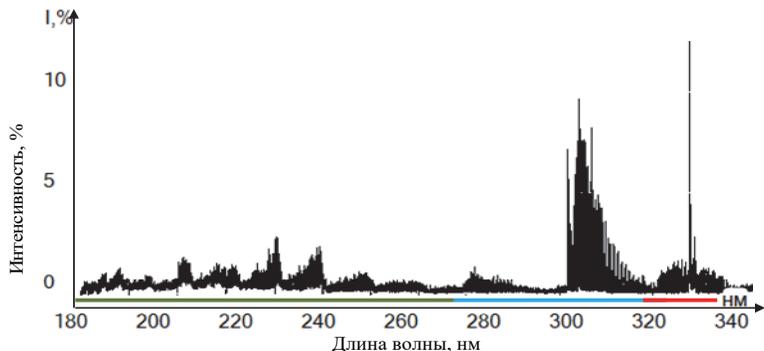


Рис. 50. Увеличенный фрагмент коротковолновой области спектра 190–350 нм МП (с введением в плазму пробы) с молекулярными полосами NO, OH и NH, зарегистрированный спектральным прибором «Гранд»:

— NO( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ); — OH( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ); — NH( $A^3\Pi \rightarrow X^2\Sigma^-$ )

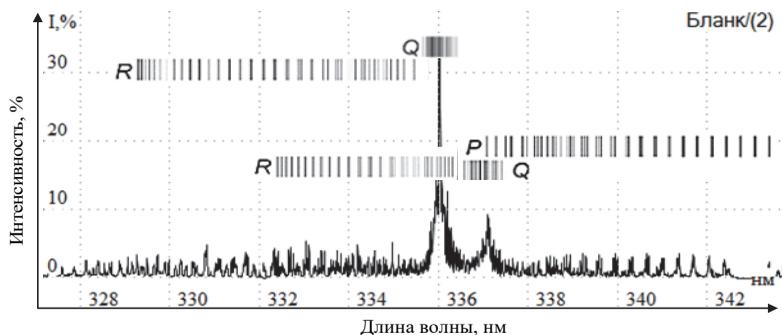
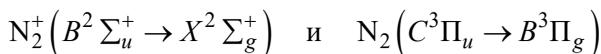


Рис. 51. Спектр полосы NH с обозначенными ветвями  $P$ ,  $Q$ ,  $R$ , соответствующими переходу NH( $A^3\Pi \rightarrow X^2\Sigma^-$ ), зарегистрированный спектральным прибором «Гранд»

Сравнивая интенсивности молекулярных полос



«влажной» и «сухой» МП (рис. 52), можно отметить существенное снижение интенсивности полос  $N_2^+$ .

Идентифицированные молекулярные полосы в спектрах азотной МП являются характерными для аналогичных ИВС (табл. 3).

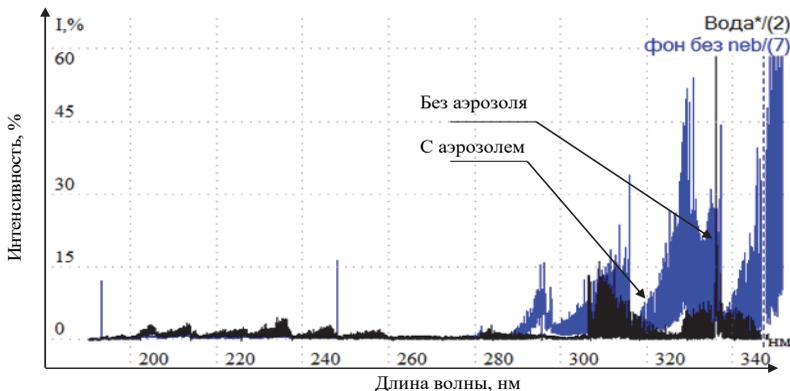


Рис. 52. Спектры МП в области 190–350 нм без и с введением в нее водного аэрозоля

Таблица 3

**Молекулярные полосы, образующие фон азотной МП без введения в плазму веществ, образующих новые молекулы, например органических соединений [10, 22, 25, 33]**

Молекула	Система	Переход	Спектр, нм
N <sub>2</sub>	Первая положительная	$B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$	550–780
N <sub>2</sub>	Вторая положительная	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$	280–340
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Первая отрицательная	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$	380–392
NH	336,0	$A^3\Pi \rightarrow X^2\Sigma^-$	326–338
OH	306,4	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	260–297 306–324
NO	β и γ системы	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ $B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$	190–280

Преимуществом использования тороидальной формы МП является, очевидно, пространственное разделение излучения плазмообразующего газа – азота и излучения атомов пробы. Интенсивность вышеперечисленных молекулярных полос, образующих фон МП, напрямую влияет на получаемые ПО. Результаты распределения интенсивности молекулярных полос двухатомных молекул NO, OH, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, а также спектральных

линий атомов Cd, Mn и В в зависимости от оси ( $R$ , мм) плазмы представлены на рис. 53. Максимальная интенсивность полосы  $N_2^+$ , измеренная по линии 315,65 нм, наблюдается на расстоянии около 7 мм от центра МП в области взаимодействия СВЧ-поля с МП. В центре МП интенсивность полосы молекул азота падает практически в 4 раза из-за падения температуры МП. Интенсивность полосы ОН, наоборот, максимальна в центре МП и уменьшается с увеличением  $R$ , что свидетельствует об уменьшении числа молекул ОН в пограничной области из-за процесса диссоциации.

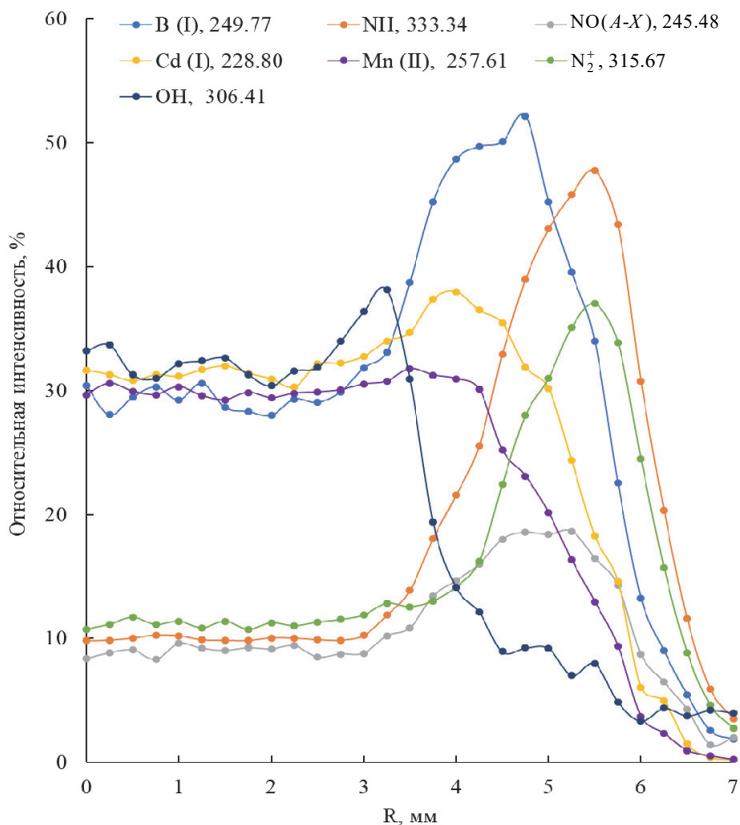


Рис. 53. Зависимость интенсивности вращательных линий молекулярных полос молекул NO, NH, ОН,  $N_2^+$  и спектральных линий атомов Cd, Mn и В от расстояния  $R$ , измеряемого от оси симметрии плазмы

Отметим также, что максимум интенсивности спектральных линий атомов наблюдается не в центре МП при  $R = 0$  мм, а в приграничной к области нагрева МП СВЧ-полем при  $R \approx 5$  мм. Для достижения максимальных интенсивностей спектральных линий и отношения сигнал/фон необходимо использовать различные области излучения МП, что широко используется в современных спектрометрах с ИСП и МП [115].

Увеличения интенсивности спектральных линий атомов и ионов МП можно, вероятно, достичь с помощью стратегии уменьшения диаметра кварцевой горелки и ДЭ и, соответственно, приближения «горячей» зоны МП к аэрозолю пробы. С другой стороны, уменьшение диаметра МП при использовании горелки меньшего размера может привести к увеличению как интенсивностей спектральных линий атомов и ионов, так и молекулярных полос, причем интенсивность последних может увеличиться в большей степени. Другим отрицательным эффектом могут стать образование солевых отложений на поверхности горелки и быстрый выход ее из строя. Тем не менее такая стратегия нуждается в экспериментальной проверке.

Хорошо известно, что фон аргоновой (Ar) ИСП (рис. 54, *a*) состоит в основном из атомных линий Ar и сплошного излучения, вызванного как тормозным излучением электронов в плазме, так и процессами рекомбинации атомов и молекул [90]. При введении в ИСП водных растворов в спектре появляются линии углерода (C) и водорода (H), а также молекулярные полосы двухатомных молекул NO, OH (рис. 54, *b*, *в*). Источником фонового континуума служат электроны, аргон, атомы матрицы. Например, в континуум сливаются уширенные слабые линии магния. Кроме того, рекомбинация ионов магния со свободными электронами дает сплошное излучение в широкой области спектра (220–260 нм) [37].

Спектры ИСП хорошо изучены и представлены в виде многочисленных атласов, таблиц и электронных баз данных [116, 117]. Большинство элементов благодаря высокой температуре ИСП имеют свои наиболее чувствительные линии в области короче 400 нм, где плазма имеет низкий уровень фона, что улучшает соотношение сигнал/фон. Наибольшую интенсивность среди молекулярных полос двухатомных молекул имеет молекулярная полоса OH.

Сопоставление спектров излучения МП и ИСП [104, 118–120] показывает (рис. 55), что излучение молекулярной полосы NO в области 190–280 нм в МП практически на порядок интенсивней по сравнению с ИСП, тогда как выше 280 нм в ИСП начинает проявляться сплошной фон.

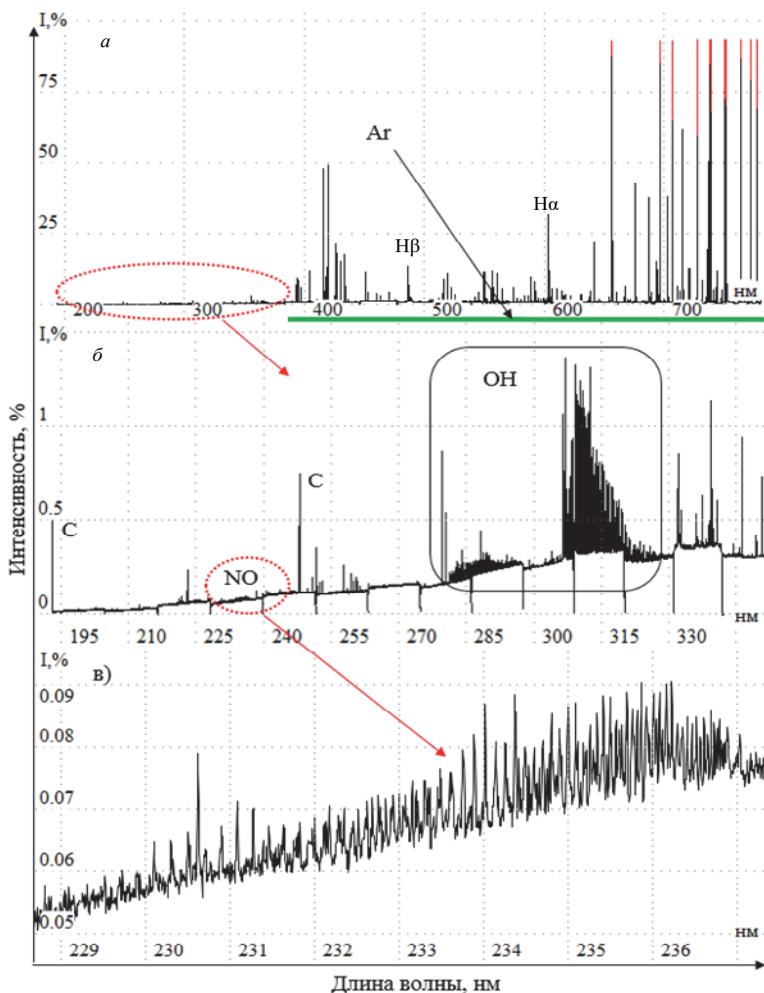


Рис. 54. Спектр аргоновой ИСП с введением водного аэрозоля с 2 % мас.  $\text{HNO}_3$ :

а) обзорный спектр в диапазоне 190–780 нм; б) фрагмент спектра в области 190–340 нм с линиями углерода и полосами OH, NO; в) фрагмент с молекулярной полосой NO в области 229–336 нм

Авторами работы [37] показано, что любое изменение параметров потоков газа или СВЧ-генератора меняет параметры плазмы и, соответственно, приводит к изменению интенсивности континуума. Поскольку в ИСП рекомбинация протекает необязательно в основное состояние

атома, на основании знания длин волн и потенциалов ионизации нельзя предсказать помехи от рекомбинационного континуума. Исходя из полученных спектров МП и ИСП можно предположить, что отношение сигнал/фон для атомных линий элементов, лежащих в области выше 300 нм, для МП будет сопоставимо с ИСП.

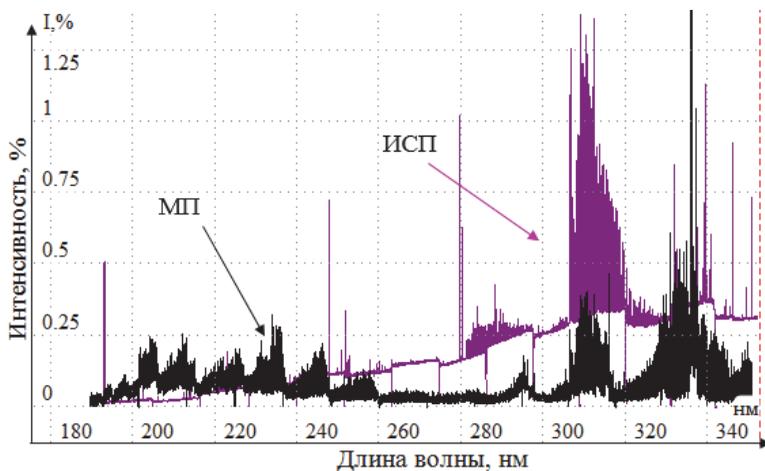


Рис. 55. Спектры излучения азотной МП и аргоновой ИСП в области 190–340 нм, зарегистрированные спектральным прибором «Гранд» с базовой экспозицией детектора 10 мс

Спектральные линии Cd, Cu, Ti при введении смеси растворов МЭС-1 и МЭС-2\* с концентрацией 2 мг/л приведены на рис. 56. Действительно, видно, что интенсивности линий этих атомов для обоих ИВС практически одинаковы, тогда как для ионных линий интенсивности ИСП существенно выше. Интерес представляет сравнение ИСП и МП по отношению интенсивностей спектральных линий  $I_{МП}$  и  $I_{ИСП}$  к интенсивности фона  $I_b$ .

В табл. 4 приведены полученные значения интенсивностей спектральных линий и фона под (рядом с) линией, а также их отношения  $I_{МП} / I_b$  и  $I_{ИСП} / I_b$ . Отметим, что для спектральных линий атомов в ИВС с МП отношение сигнал/фон сопоставимо или в несколько раз выше (ячейки с большим отношением выделены зеленым цветом) аналогичного в ИВС с ИСП, тогда как для ионных линий наоборот.

\* МЭС-1 и МЭС-2 – многоэлементные стандартные образцы предприятий (СОП), приготовленные в НПП «Скат», г. Новосибирск.

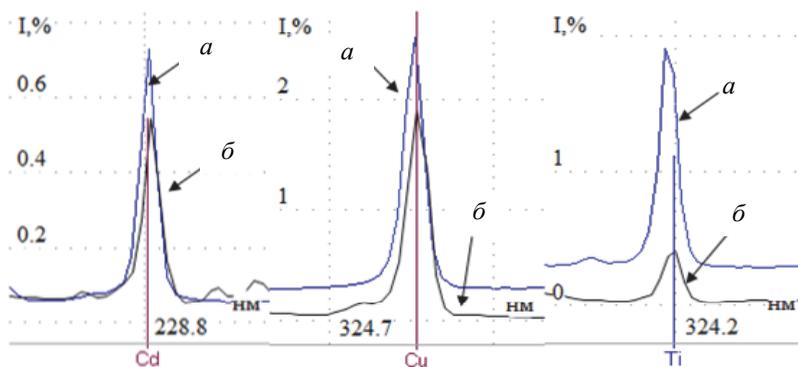


Рис. 56. Спектральные линии Cd(I) 228,80, Cu(I) 324,75, Ti(II) 324,19 нм при введении раствора МЭС-1 и МЭС-2 с концентрацией 2 мг/л, полученные с помощью ИСП (а) и МП (б) при базовой экспозиции 10 мс

Таблица 4

**Интенсивности спектральных линий атомов, ионов и фона для МП и ИСП, зарегистрированные с помощью спектрального прибора «Гранд»**

Элемент	$\lambda$ , нм	МП			ИСП		
		$I_{МП}$	$I_b$ (фон)	$I_{МП} / I_b$ (фон)	$I_{ИСП}$	$I_b$ (фон)	$I_{ИСП} / I_b$ (фон)
Cd(II)	226,50	35	0,34	102	850	0,21	3920
Cd(I)	228,80	278	0,26	1060	399	0,179	2230
Co(II)	238,89	40	0,14	288	479	0,27	1750
Co(I)	345,35	120	0,125	960	150	0,96	157
Mg(II)	279,55	4200	0,09	46 300	42 150	0,52	77 620
Mg(I)	285,21	1500	0,08	18 600	2800	0,63	4400
Mn(II)	257,61	677	0,157	4340	5360	0,405	13 200
Mn(I)	279,82	204	0,09	2200	165	0,86	200
Cu(II)	219,22	н.д.*	н.д.*	н.д.*	82	0,15	538
Cu(I)	324,75	1285	0,2	6230	1390	1,32	1060
Fe(II)	259,93	117	0,07	1460	1030	0,4	2570
Fe(I)	302,06	65	0,07	860	95	0,8	120
Zn(II)	202,54	14	0,29	46	583	0,08	6980
Zn(I)	213,85	208	0,17	1200	422	0,1	4000

\* Спектральная линия отсутствует.

Такой результат объясняется различием температур ИВС. Спектры большинства элементов Периодической системы ИСП с температурой около 5000–7000 К состоят в основном из линий ионов первой степени ионизации, расположенных в области 160–300 нм, где излучение фона ИСП минимально. Следует также понимать, что уменьшение температуры ИСП, вызванного, например, увеличением потока газа распылителя (снижение времени пребывания атомов пробы в зоне нагрева плазмы) или снижением подводимой к ИСП мощности, приведет к изменению ион/атомного баланса плазмы в сторону увеличения числа возбужденных атомов и снижения числа ионов [37] и соответствующему изменению интенсивности линий.

Интенсивные линии в спектре МП расположены в области от 180 нм у S до 780 нм у Rb, причем наибольшее количество спектральных линий элементов сосредоточено в области 200–470 нм (рис. 57). Авторы работы [50] собрали обширную библиотеку спектров излучения – приблизительно 70 элементов для азотной МП атмосферного давления Agilent MP-AES 4200 [25]. Ими была создана база данных наиболее чувствительных для МП спектральных линий, которая была внедрена нами в базу данных спектральных линий программы «Атом 3.3» (рис. 58).

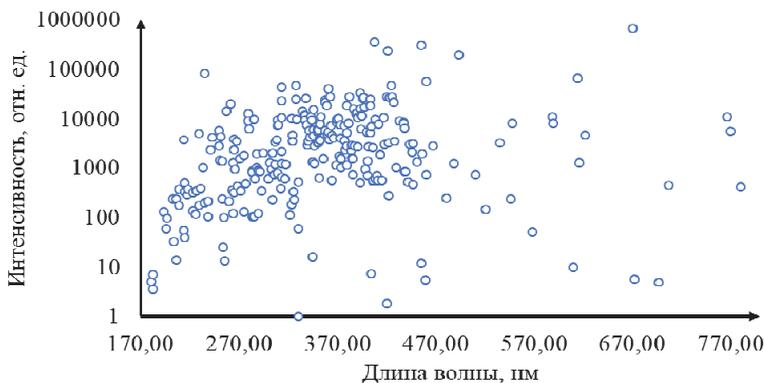


Рис. 57. Распределение по длинам волн самых интенсивных линий МП

В программное обеспечение «Атом 3.3» включены два способа коррекции фона: инструмент математического вычитания измеренных спектров вручную, что является очень трудоемкой задачей, а также использование «контрольного опыта», который не позволяет исключить некоторый разброс между спектрами пробы и бланка [107].

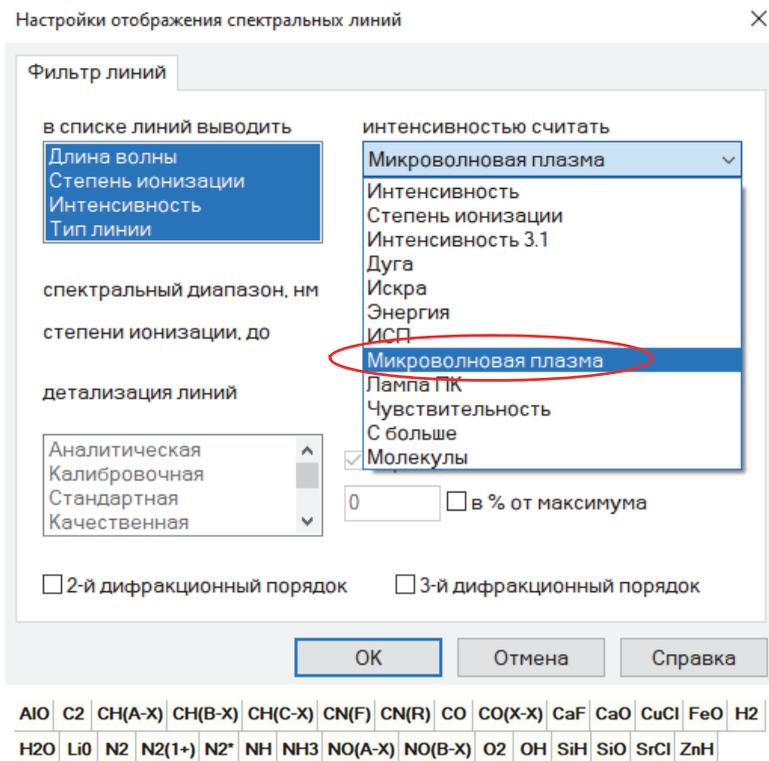


Рис. 58. Расширенная база спектральных линий программы «Атом 3.3», включающая молекулярные линии двухатомных молекул

Метод подбора и вычитания спектров «пустого» раствора из анализируемого спектра был реализован в программе Expert (Agilent Inc., США) [115, 121, 122]. Этот метод сводится к подбору одного из заранее полученных спектров пустого раствора к спектру анализируемой пробы. «Качество» совпадения двух спектров оценивается по совпадению спектральных линий фона МП методом наименьших квадратов. Аналогичный подход был реализован в программе Matlab. Он позволяет из множества заранее измеренных спектров «пустой» пробы подбирать наиболее подходящий к анализируемому спектру стандарта или 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.

На рис. 59 приведены фрагменты спектров растворов холостой и анализируемой проб и результат их вычитания. Спектры содержат молекулярные линии OH и NH и спектральную линию Cu 324,75 нм.

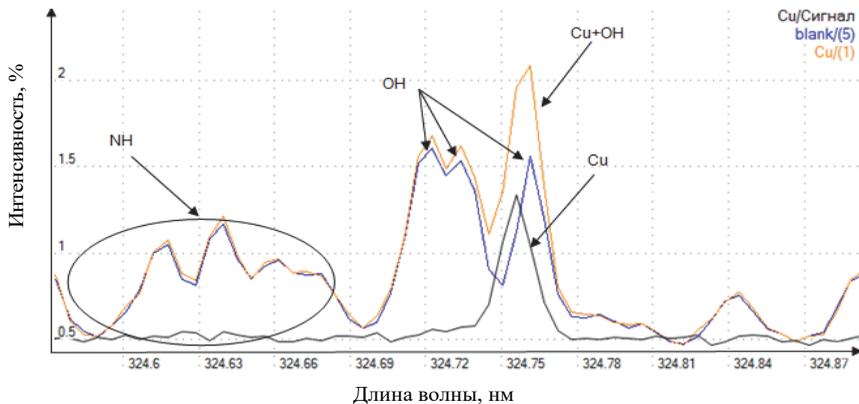


Рис. 59. Вычитание фона плазмы из спектра анализируемого раствора

На рис. 60 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) и фон МП. Результат вычитания из него спектра холостой пробы приведен на рис. 61.

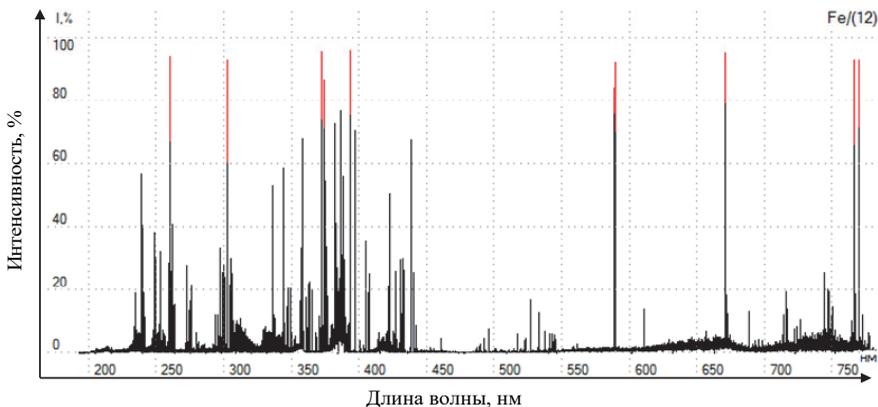


Рис. 60. Спектр раствора Fe ~ 100 мг/л в области 190–780 нм, зарегистрированный МАЭС с базовой экспозицией 100 мс

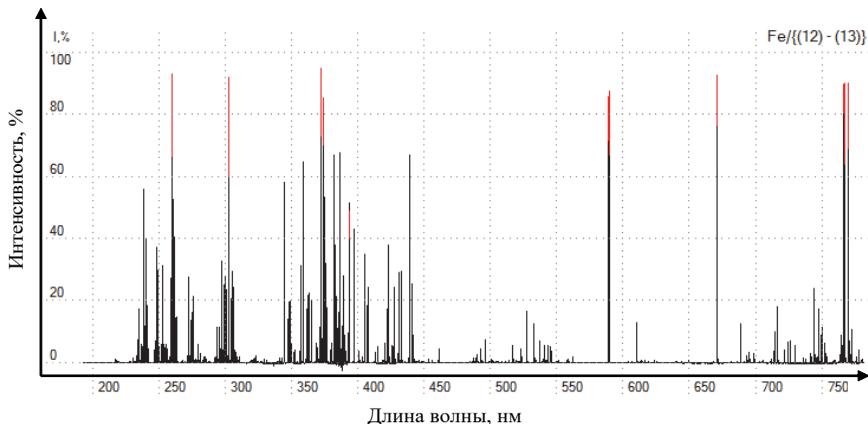


Рис. 61. Спектр Fe ~ 100 мг/л в области 190–780 нм с вычтенным фоном МП

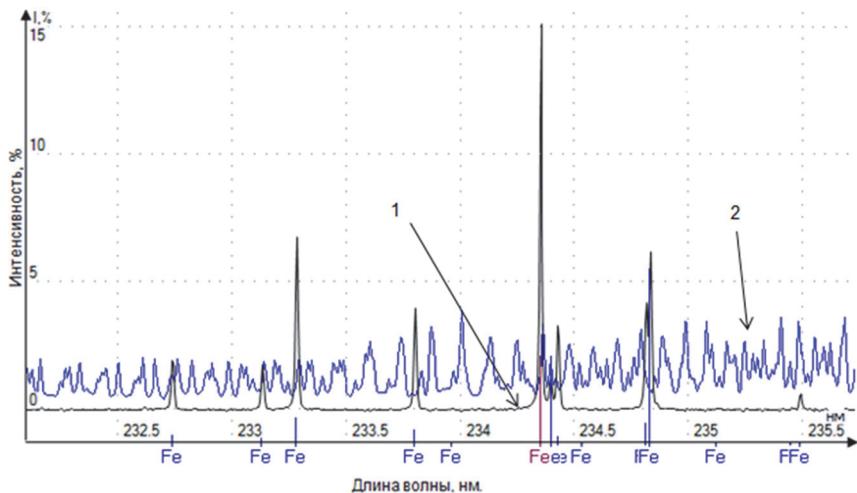


Рис. 62. Фрагменты спектров в области 232–237 нм, зарегистрированные при базовой экспозиции 100 мс:

1 – спектр Fe после операции вычитания из него спектра пустой пробы с фоном МП; 2 – спектр пустой пробы с фоном МП

При детальном рассмотрении участка спектра, например, в области 234 нм (рис. 62), содержащего несколько линий Fe, видно отсутствие молекулярной полосы NO в спектре, что свидетельствует о корректном вычитании спектров.

Разработка и использование автоматизированного алгоритма подбора и вычитания спектра пустого раствора из анализируемого спектра является важной задачей, от решения которой фактически зависят количественные результаты определения концентраций элементов, воспроизводимость и правильность анализа.

### 3.3. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИВС НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ И ФОНА МП

Для определения влияний рабочих параметров ИВС с МП (расход газа, уровень подводимой к МП мощности, расход пробы) на интенсивность спектральных линий элементов и фона МП были приготовлены СОП (НПП «Скат», г. Новосибирск) – МЭС-1 и МЭС-2 с концентрацией 2,5 мг/л каждого элемента. В состав МЭС-1 и МЭС-2 входят следующие элементы: Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Na, Cr, Zn, K, P, B, V, Bi, Ga, In, Co, Cu, Ni, Si, Ti. Спектры излучения МП во всех экспериментах, кроме оговоренных случаев, измерялись при базовой экспозиции детектора 100 мс.

Поскольку возбуждение МП происходит продольным магнитным полем в трехщелевой кварцевой ИСП-горелке и получаемая МП имеет похожую на ИСП структуру, мы воспользуемся результатами моделирования нагрева газа электромагнитными полями для ИСП. Это с некоторыми допущениями позволит объяснить газодинамические и тепловые процессы нагрева азотной МП [123], а также поможет объяснить влияние рабочих параметров ИВС на интенсивности линий и фона МП.

В качестве номинальных значений параметров разработанного ИВС использовали следующие: мощность инвертора – 1200 Вт; расход охлаждающего (внешнего) газа горелки – 10 л/мин; расход промежуточного газа горелки – 0,3 л/мин; расход газа распылителя – 0,5 л/мин; расход пробы – 1,5 мл/мин. Определение влияния представленных параметров ИВС на интенсивность спектральных линий и фона МП проводили при варьировании одного из исследуемых параметров в допустимых диапазонах при использовании для остальных параметров номинальных значений. Диапазоны допустимых изменений параметров ИВС представлены в табл. 5.

Таблица 5

**Диапазон изменения параметров ИВС на основе МП**

Параметр	Значения
Мощность инвертора, Вт	1200–1700
Расход внешнего потока газа, л/мин	0–20
Расход промежуточного потока газа, л/мин	0–1
Расход газа распылителя, л/мин	0–1
Расход пробы, мл/мин	0–2

В экспериментах использовали трехщелевую кварцевую горелку ML175005 (Meinhard, США), распылитель OneNeb 2010126900 (Agilent, США), двухпроходную распылительную камеру 550–58 (Precision Glassblowing, США) и трехканальный перистальтический насос (Spetec, Германия).

**3.3.1. РАСХОД ГАЗА РАСПЫЛИТЕЛЯ**

Скорость потока газа распылителя, являющегося по сути и транспортирующим потоком, – важнейший параметр, определяющий интенсивность спектральной линии и фона МП. Время нахождения капель аэрозоля пробы в зоне нагрева плазмы (вместе с внутренним диаметром инжектора, влияющим на линейную скорость аэрозоля), а также их количество определяют различную динамику поведения интенсивности атомных и ионных спектральных линий элементов. Так, на рис. 63 представлено распределение температуры ИСП при использовании трех различных потоков газа распылителя [123]. Помимо очевидной корреляции интенсивности линии со временем нахождения атома в зоне нагрева ИСП, важно также наблюдаемое уменьшение «горячей» зоны ИСП с максимальной температурой. Дело в том, что увеличение линейной скорости истечения газа из инжектора фактически приводит к охлаждению центральной области плазмы (рис. 63, в). Атомы пробы и молекулы газа азота не успевают приобрести достаточную энергию для достижения максимальной температуры плазмы, наблюдаемой при значениях потока газа распылителя  $< 0,5$  л/мин.

Изменение температуры МП легко наблюдать на рис. 64, где показаны фотографии аксиального обзора МП с введенной в нее дистиллированной водой при различных расходах газа распылителя. Так, увеличение потока газа распылителя до 1 л/мин приводит к тому, что центральная

часть МП становится заметно темнее, а значит, и холоднее периферийной зоны. Очевидно, что должен существовать оптимальный расход газа, при котором можно получить максимальные значения интенсивности спектральных линий.

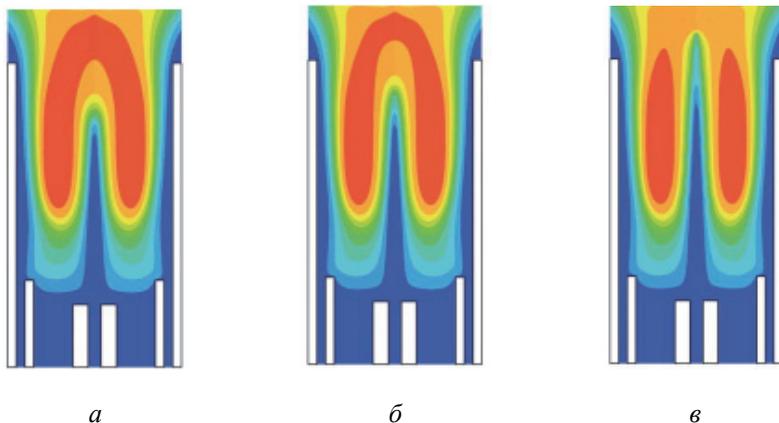


Рис. 63. Распределение температуры плазмы в зависимости от расхода газа распылителя, характерное для ИСП-горелки:

а) 0,5 л/мин; б), 0,6 л/мин; в) 0,7 л/мин [124]

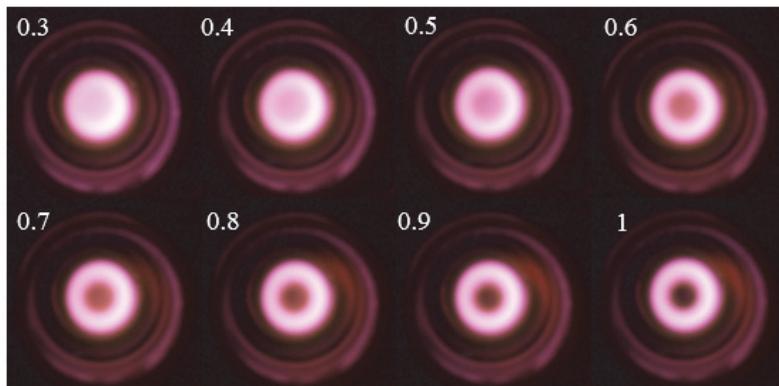
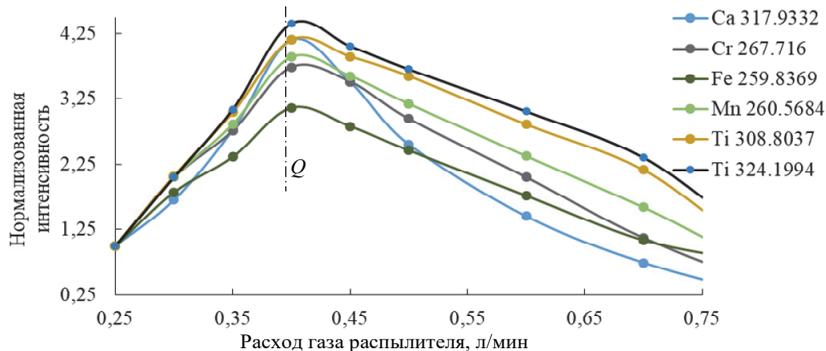


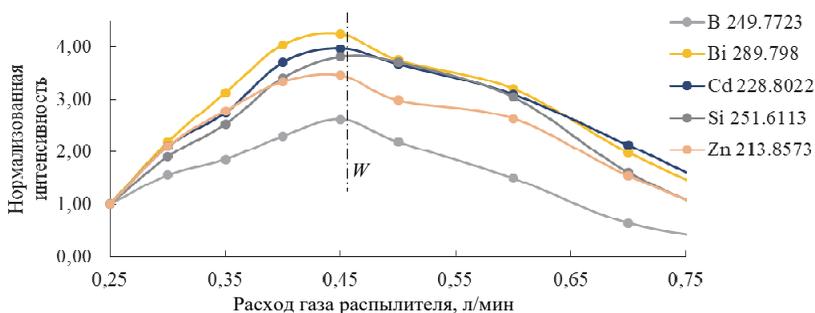
Рис. 64. Фотография аксиального обзора МП при изменении потока газа распылителя от 0,3 до 1 л/мин (с шагом 0,1 л/мин)

Полученные зависимости интенсивностей атомных и ионных спектральных линий от расхода газа распылителя приведены на рис. 65. Характерной особенностью наблюдаемой картины является зависимость

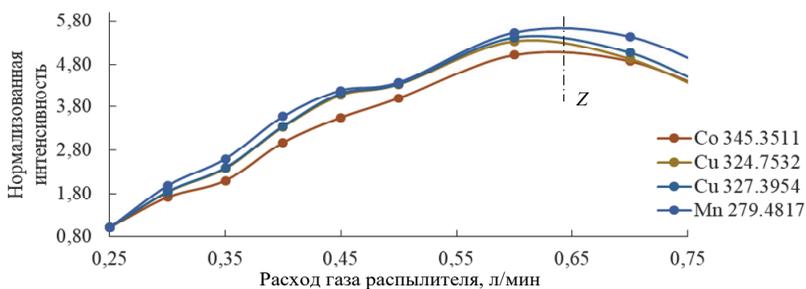
интенсивности спектральной линии того или иного атома/иона от его энергии возбуждения/ионизации [124].



а



б



в

Рис. 65. Зависимость нормализованной интенсивности аналитических линий атомов и ионов от расхода газа распылителя

Максимум интенсивности спектральных линий ионов с суммарной энергией возбуждения и ионизации от 10 до 15 эВ наблюдается при потоке распылителя 0,4 л/мин (штрих-пунктир *Q* на рис. 65, *a*) с последующим довольно резким падением, что легко объяснить большим временем пребывания аэрозоля в зоне нагрева МП и, следовательно, образованием большего числа ионов. Максимум интенсивности спектральных линий атомов с энергией возбуждения от 4 до 6 эВ наблюдается при потоке распылителя 0,45 л/мин (штрих-пунктир *W* на рис. 65, *b*).

Незначительное (0,5 л/мин) увеличение потока газа распылителя, по-видимому, приводит к снижению концентрации ионов пробы в МП и, как следствие, к увеличению концентрации атомов. Изменение распределения ион/атомного состава пробы в МП заметно сказывается уже при достижении расхода газа распылителя значения 0,6 л/мин, при котором наблюдается максимальная интенсивность спектральных линий с энергиями возбуждения от 3 до 4 эВ (штрих-пунктир *Z* на рис. 65, *b*). Значения энергий возбуждения и ионизации приведены в табл. 6.

Таблица 6

**Энергии возбуждения, ионизации и их сумма для некоторых эмиссионных линий элементов МЭС-1 и МЭС-2 [125]**

Спектральная линия, нм		Энергия возбуждения, эВ	Энергия ионизации, эВ	Суммарная энергия, эВ
I	Cd(II) 214,44	5,78	8,99	14,77
	Fe(II) 259,84	4,77	7,90	12,67
	Fe(II) 259,93	4,77	7,90	12,67
	Mn(II) 260,56	4,76	7,43	12,19
	Mg(II) 280,27	4,42	7,65	12,07
	Cr(II) 267,72	4,63	6,77	11,40
	Ti(II) 308,80	4,01	6,83	10,84
	Ti(II) 324,20	3,82	6,83	10,65
Ca(II) 317,93	3,90	6,11	10,01	
II	Zn(I) 213,86	5,80	–	5,80
	Cd(I) 228,80	5,42	–	5,42
	B(I) 249,77	4,96	–	4,96

Окончание табл. 6

Спектральная линия, нм		Энергия возбуждения, эВ	Энергия ионизации, эВ	Суммарная энергия, эВ
	Si(I) 251,61	4,93	–	4,93
	Mg(I) 277,98	4,46	–	4,46
	Bi(I) 289,80	4,28	–	4,28
	Ga(I) 294,36	4,21	–	4,21
III	Al(I) 308,22	4,02	–	4,02
	Al(I) 309,27	4,01	–	4,01
	V(I) 318,34	3,89	–	3,89
	V(I) 318,39	3,89	–	3,89
	Cu(I) 324,75	3,82	–	3,82

При увеличении скорости потока газа увеличивается количество поступающего в МП аэрозоля, что приводит к существенному изменению интенсивностей молекулярных полос (рис. 66). Изменение расхода газа с 0,4 до 0,8 л/мин приводит к двукратному росту интенсивности полосы ОН. С другой стороны, увеличение расхода газа распылителя с 0,4 до 0,8 л/мин приводит к снижению полос NH, NO, N<sub>2</sub> практически в 5 раз (рис. 66).

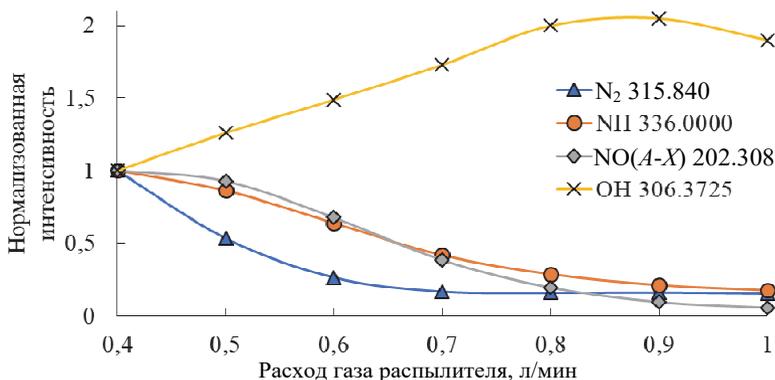


Рис. 66. Зависимость нормализованной интенсивности молекулярных линий от расхода газа распылителя

Таким образом, для достижения минимальных ПО необходимо использовать несколько (минимум два) значений потоков газа распылителя:

- для увеличения интенсивности спектральных линий элементов с высокой энергией возбуждения (Zn, Cd, В и др.) или ионных линий элементов необходимо использовать значение расхода газа распылителя не более 0,45 л/мин;
- для элементов со средней (Cu, Mn и др.) и низкой (K, Li, Na и др.) энергией возбуждения необходимо использовать значение расхода газа распылителя не менее 0,65 л/мин.

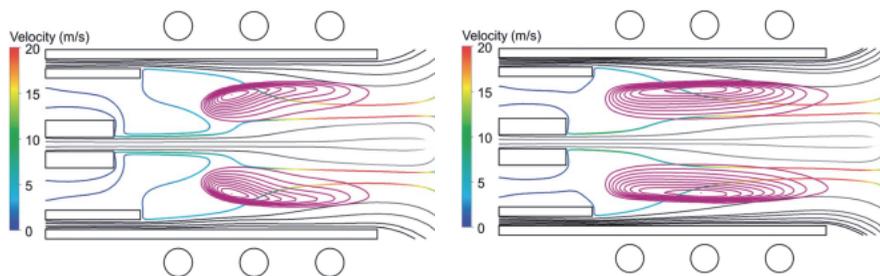
Метод изменения скорости потока газа распылителя во время анализа проб применяется в оптических спектрометрах серии Agilent MP-AES [126]. Метод динамического изменения скорости потока газа распылителя во время измерения спектра позволяет увеличить интенсивность спектральных линий и снизить интенсивность молекулярных полос, что приведет к снижению ПО.

### 3.3.2. РАСХОД ОХЛАЖДАЮЩЕГО ГАЗА

Поток газа, подаваемый в зазор между промежуточной и внешней трубками горелки, с одной стороны, служит плазмообразующим газом, с другой – отжимает раскаленную плазму от стенок внешней трубки, предохраняя ее от разрушения. Увеличение внешнего потока газа в теории улучшает охлаждение как горелки, так и плазмы. На практике внешний поток газа способен не только охлаждать стенки и формировать тороидальную плазму в горелке, но и в некоторой степени деформировать (рис. 67) плазму и увеличивать зону нагрева пробы из-за эффекта затягивания плазмы в зазор между промежуточной трубкой горелки и инжектором. Эффект затягивания МП в зазор при увеличении скорости охлаждающего газа связан с созданием зоны локального разрежения и заполнения этой зоны плазмой. Прямую аналогию можно найти как в аргоновой ИСП [128], в которой увеличение скорости потока газа также приводит к увеличению зоны нагрева аэрозоля, так и в МП [129].

Полученные в результате экспериментов зависимости интенсивности спектральных линий от расхода газа распылителя показывают, что спектральные линии элементов можно объединить в три группы с близкими энергиями возбуждения/ионизации (табл. 6). Первая группа включает в себя ионные линии с суммарной энергией возбуждения

от 10 до 15 эВ, вторая группа – атомные линии с энергией возбуждения от 4 до 6 эВ, и третья группа – атомные линии с энергией в диапазоне от 3 до 4 эВ. Такой подход позволяет упростить анализ полученных экспериментальных данных.



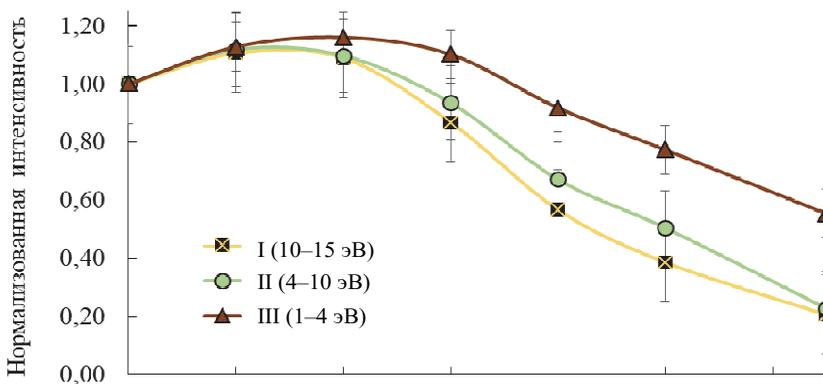
*a* – coling gas flow = 14 l/min

*б* – coling gas flow = 16 l/min

*Рис. 67.* Модель потоков газа в ИСП-горелке при изменении скорости охлаждающего потока [127]:

*a)* 14 л/мин; *б)* 16 л/мин

На рис. 68 приведена зависимость интенсивности аналитических линий трех групп элементов, рассчитанная как среднеарифметическое значение интенсивности линий каждой группы от скорости внешнего потока газа.



*Рис. 68.* Зависимость нормализованной интенсивности линий групп элементов с различными энергиями возбуждения от расхода охлаждающего газа

Увеличение потока до значений 13 л/мин приводит к увеличению интенсивностей ионных линий примерно на 15 %, тогда как интенсивности атомных линий меняются незначительно. Увеличение потока свыше 13 л/мин приводит только к снижению интенсивностей линий, что связано с охлаждением плазмы. Следовательно, для увеличения интенсивности спектральных линий и снижения ПО расход охлаждающего газа должен составлять 12–13 л/мин для используемой трехщелевой горелки.

### 3.3.3. РАСХОД ПРОМЕЖУТОЧНОГО ГАЗА

Известно, что промежуточный поток газа, во-первых, защищает инжектор горелки от образования на его поверхности солей анализируемых элементов, которые могут попадать на него из-за возникновения обратного вихря, а во-вторых, стабилизирует положение плазмы относительно СВЧ-поля (рис. 69, *а*).

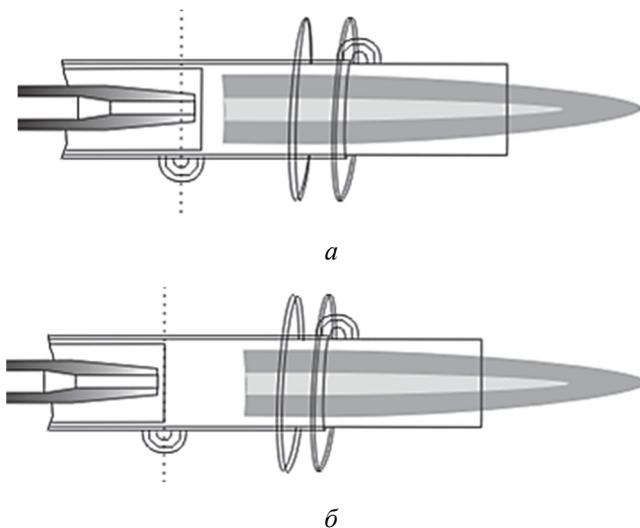


Рис. 69. Положение ИСП при нормальном (0–1 л/мин) расходе промежуточного потока газа (*а*) и при расходе более 1,5 л/мин (*б*) [90]

Промежуточный поток газа практически не влияет на интенсивности аналитических линий (рис. 70), но при достаточно высоких значениях может приводить к «срыву» плазмы и ее гашению (рис. 69, *б*) [90].

Минимальное значение промежуточного потока газа составляет не менее 0,2 л/мин при мощности плазмы 1200 Вт. Увеличение мощности приводит к появлению в спектре линий кремния (Si), которые являются, по сути, маркерами деградации инжектора горелки, естественно, при условии отсутствия Si в распыляемом растворе. Увеличение промежуточного потока газа до значений 0,4–0,5 л/мин при мощности плазмы 1700 Вт позволяет предотвратить разрушение инжектора горелки МП.

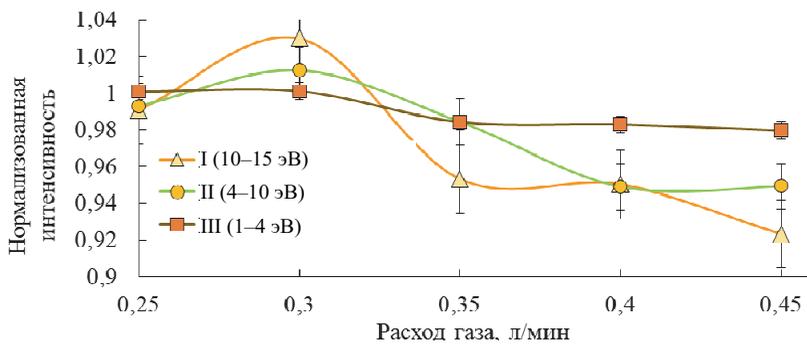


Рис. 70. Зависимость нормализованной интенсивности линий элементов от расхода промежуточного потока газа

Согласование охлаждающего и промежуточного потоков газа, а также мощности плазмы является в общем случае довольно сложной задачей и требует экспериментального определения при разработке методики анализа того или иного объекта.

### 3.3.4. СКОРОСТЬ ВРАЩЕНИЯ ПЕРИСТАЛЬТИЧЕСКОГО НАСОСА

Перистальтический насос, выполняя функцию дозирования раствора, также имеет оптимальную скорость вращения, с которой связаны интенсивности спектральных линий, регистрируемые спектральным прибором. Зависимость интенсивности спектральных линий Mg, Ga, Fe, Zn, Bi от расхода пробы (рис. 71) связана либо с недостатком количества аэрозоля, поступающего в МП, либо с его переизбытком и снижением температуры плазмы.

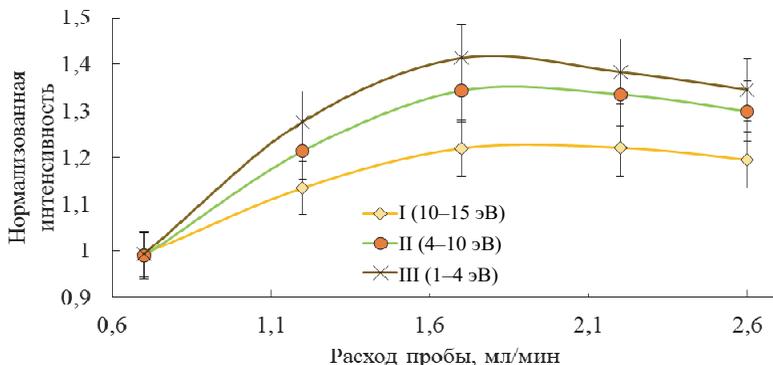


Рис. 71. Зависимость нормализованной интенсивности линий элементов от расхода пробы

Оптимальный расход пробы при распылении водного раствора составляет около 1,7 мл/мин.

### 3.3.5. ВЛИЯНИЕ ПОДВОДИМОЙ К МП МОЩНОСТИ

Мощность, подводимая к МП, является одним из основных параметров, определяющих эффективность возбуждения и ионизации аналитов. Выбор уровня мощности, необходимой для полной атомизации, испарения и возбуждения пробы, является важной задачей как при конструировании новых источников плазмы, так и при разработке аналитиком методики анализа. Выбор оптимальной мощности часто продиктован производителями приборов в соответствии с техническими возможностями генератора плазмы, применяемой конструкцией горелки и потоками газов. Анализ водных растворов металлов в спектрометрах с ИСП осуществляется при подводимой к плазме мощности 800–1500 Вт, а анализ органических растворов – при мощности 1500–2000 Вт [90, 129]. Повышение мощности приходится использовать при введении в плазму высокоминерализованных или органических растворов, поскольку, во-первых, для атомизации большего количества атомов требуется большая температура плазмы. Во-вторых, энергия связи некоторых молекул, например кислот, или органических молекул выше, чем воды, следовательно для атомизации таких молекул требуется больше энергии. При введении органических веществ энергия плазмы частично тратится

на их атомизацию, в результате температура плазмы падает. Для компенсации этого падения необходимо повышать подаваемую мощность приблизительно на 500 Вт [97]. Мощность выше 2 кВт в ИСП используют только для работы с молекулярными плазмообразующими газами (азот, воздух) [35, 65, 130]. Повышение подводимой к ИСП мощности приводит к росту не только сигналов, но и фона плазмы и часто не способствует заметному росту отношения сигнал/фон [89].

Согласно работе [15] подводимая к МП мощность для цилиндрического СВЧ-резонатора с волной типа  $H_{01}$  может достигать десятков и сотен киловатт при стабильном горении плазмы (рис. 72). Для стабилизации плазмы и изоляции ее от стенок разрядной камеры в этих условиях используются газовые потоки со скоростями несколько десятков метров в секунду, которые достигаются только вихревой стабилизацией плазмы.

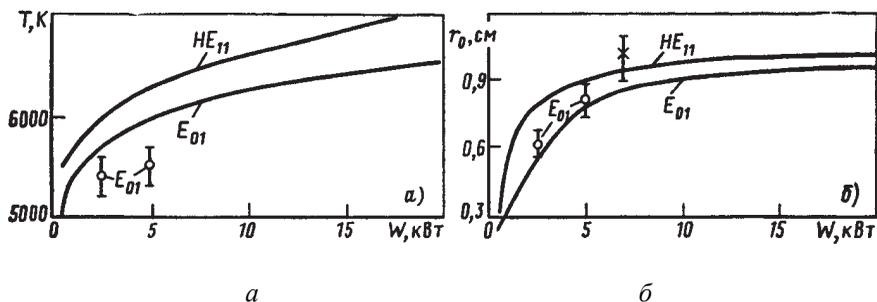


Рис. 72. Зависимость температуры плазмы (а) и радиуса столба (б) МП, возбуждаемой в ИВС на основе круглого волновода от подводимой к ней мощности [15]

Максимальная выходная электрическая мощность разработанного источника питания магнетрона составляет 1700 Вт. Номинальная мощность используемого в экспериментах магнетрона Samsung OM75P – 1000 Вт (анодный ток – 330 мА), но при достаточном охлаждении магнетрон способен работать с выходной мощностью до 2 кВт (максимальный средний анодный ток – 380 мА; пиковый анодный ток – до 1500 мА). Необходимо отметить, что приведенные в данной работе значения подводимой к МП мощности указаны без учета КПД магнетрона, который составляет около 70 %. Например, при подводимой к МП мощности 1200 Вт без учета прочих потерь (потери в стенках и ДЭ, коэффициент отражения) плазма рассеивает около 850 Вт.

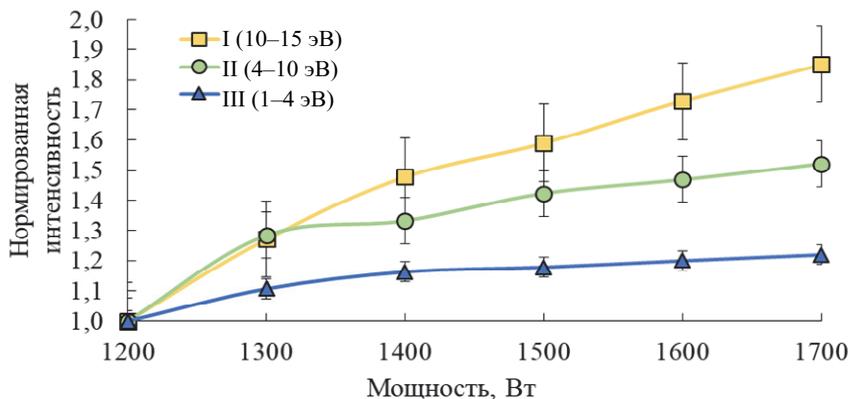


Рис. 73. Зависимость нормализованной интенсивности линий элементов от подводимой к МП мощности

Увеличение подводимой к МП мощности приводит, как и следовало ожидать, к росту интенсивности атомных линий  $\sim 20\text{--}30\%$  (рис. 73). Наиболее ярко эффект увеличения влияния мощности плазмы проявляется на спектральных линиях с высокими энергиями возбуждения. Так, для ионных линий Cr (энергия ионизации – 6,77 эВ) рост интенсивности составил 150 %, а для Zn (энергия ионизации – 9,39 эВ) – 230 %.

Повышение подводимой к МП мощности приводит к росту интенсивности не только спектральных линий, но и вращательных линий молекулярных полос двухатомных молекул NO, OH, NH (рис. 74). При увеличении мощности до 1700 Вт (в МП  $\sim 1200$  Вт) наблюдается практически линейный рост фона МП примерно от 10 % для OH до 90 % для NH и NO. Аналогичная картина наблюдается для аргоновой ИСП, где увеличение подводимой мощности приводит к росту как интенсивности линий, так и фона.

Исходя из полученных экспериментальных данных, увеличение подводимой к МП мощности приводит к повышению интенсивности ионных линий и к слабому росту атомных, который практически нивелирует рост молекулярного фона плазмы. С другой стороны, повышение подводимой к МП мощности является перспективной стратегией для повышения температуры и энергии возбуждения, а следовательно, эффективности возбуждения аэрозоля пробы.

Изменение уровня мощности является гибким инструментом, дающим аналитику широкие возможности оптимизации условий возбуждения аналита при разработке методики анализа. Для определения

трудновозбудимых элементов (W, Ta и др.) или увеличения интенсивности ионных линий элемента следует использовать мощность не менее 1500 Вт, тогда как для определения большинства легковозбудимых щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов достаточно использовать мощность не более 1200 Вт.

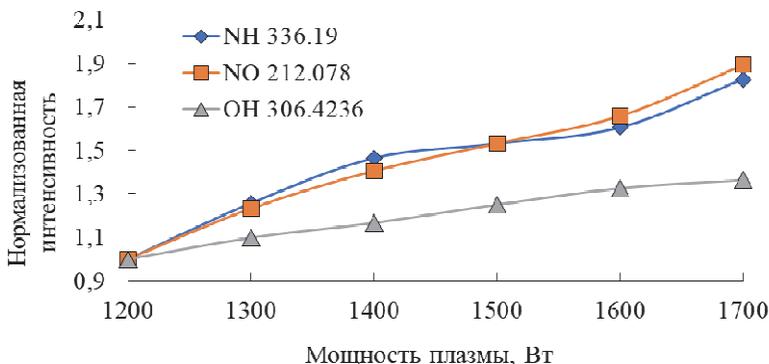


Рис. 74. Зависимость нормализованной интенсивности линий молекулярных полос NO, OH, NH от подводимой к МП мощности

Известно, что при температуре  $\sim 8000$  К молекулы азота полностью диссоциируют на атомы, что в перспективе может привести к снижению уровня фона МП и увеличению отношения сигнал/фон. Однако использование потребляемой электрической мощности  $> 3\text{--}4$  кВт в непрерывном режиме генерации магнетрона потребует подключения к трехфазной сети, что не всегда доступно, и применения более дорогих магнетронов. Другой подход связан с переходом на импульсно-периодический режим генерации магнетрона (так называемый режим «суперимпульсов»), когда в течение короткого времени магнетрон генерирует СВЧ-импульсы мощностью несколько киловатт или даже мегаватт при средней потребляемой электрической мощности 1–2 кВт. Очевидно, что оба предложенных подхода к повышению эффективности нагрева плазмы нуждаются в экспериментальной проверке.

### 3.4. МАТРИЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ. КОРРЕКЦИЯ МАТРИЧНЫХ ВЛИЯНИЙ

Наиболее устойчивым к матричным влияниям из известных ИВС, применяемых в АЭС-анализе растворов, является аргоновая ИСП [37, 49, 54]. Относительная свобода от матричных влияний объясняется высокой температурой ИСП и благоприятными условиями прохождения аналита через зону разряда, обеспечивающими полноту испарения и атомизации анализируемого материала. МП имеет меньшую температуру и сильнее подвержена матричным влияниям [25, 35, 131, 132].

Несомненно, что при работе с любыми реальными образцами аналитик сталкивается с вопросами влияния тех или иных элементов на величину (подавление или усиление) аналитического сигнала. Знание поведения интенсивности аналитической линии при матричном влиянии позволяет выбрать ту или иную стратегию, учитывающую и компенсирующую это влияние при определении истинного значения концентрации элемента.

Простейшим способом устранения матричных влияний является отделение анализируемых элементов от матрицы. Химическое отделение используется на практике при определении низких содержаний элементов, но оно очень трудоемкое [37, 129, 133, 134]. Более простым способом нивелирования матричных влияний является поддержание одинакового состава матричных элементов в анализируемых и градуировочных образцах [37].

Широко используются ставшие традиционными методы внутреннего стандарта [135, 136], метод добавок [137], а также набирающий популярность метод мультэнергетической калибровки [138, 139]. Процедура метода мультэнергетической калибровки заключается в приготовлении двух растворов: раствор № 1 содержит 50 % (по объему) анализируемого образца и 50 % образца сравнения (ОС), раствор № 2 – 50 % анализируемого образца и 50 % холостой пробы (*blank*). Разбавление 1 : 1 принято для простоты. Важными в методе мультэнергетической калибровки являются использование спектрометра высокого разрешения и регистрация нескольких длин волн каждого элемента одновременно. Зарегистрированные интенсивности линий элементов растворов № 1 и № 2 откладываются на оси  $x$  и  $y$  соответственно, а концентрация элемента в образце рассчитывается по наклону результирующей калибровочной кривой. Метод мультэнергетической калибровки был опробован при ИСП-АЭС, МП-АЭС и ПААС с высоким разрешением и непрерывным источником света.

Тщательным статистическим анализом с использованием техники факторного анализа показано, что для обеспечения коррекции влияния матрицы на большую группу элементов необходимы, по крайней мере, два (или больше) внутренних стандарта с аналогичными определяемому элементу энергиями возбуждения и ионизации [140]. Подробнее о методах борьбы с матричными влияниями можно ознакомиться в [10, 14, 37]. К простейшим способам нивелирования матричных влияний относится также оптимизация параметров ИВС [35, 141].

### 3.4.1. ВЛИЯНИЕ КИСЛОТ

В работах по ИСП [14, 82] было отмечено, что повышение концентрации кислоты в анализируемом растворе приводит к подавлению аналитических сигналов, причем степень подавления зависит от природы кислоты и пропорциональна ее концентрации. По степени подавляющего действия в ИСП кислоты располагаются в ряд:  $\text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4$  [142].

Поскольку плотность и вязкость растворов кислот больше (коэффициент динамической вязкости  $\text{HCl} - 1,7 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ ,  $\text{HNO}_3 - 1,88 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 5,52 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ ), чем у воды ( $1 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ ), эффект в основном связан с процессами, происходящими на стадиях подачи раствора к распылителю, распыления и транспорта аэрозоля к плазме. Величина помехи пропорциональна изменению массы/количества аэрозоля под действием кислоты [143]. Наряду с изменением количества аэрозоля, присутствие кислот вызывает матричные эффекты в самой плазме: в растворах кислот депрессирующее (подавляющее) влияние на интенсивности спектральных линий разных элементов различно, поэтому при увеличении концентрации кислот возрастает разброс сигналов относительно средней величины (дифференцирующий эффект) [35, 37, 128, 134, 144]. Дифференцирующее действие кислот связано с понижением температуры плазмы вследствие повышения затрат энергии на атомизацию молекул кислоты. Подтверждением этого может служить снижение интенсивности линий молекулярной полосы  $\text{N}_2^+$ , хотя количество азота в горелке не зависит от природы поступающего аэрозоля. В то же время скомпенсировать депрессирующее действие кислот не удастся путем изменения параметров [35, 131].

Метод внутреннего стандарта также не может устранить дифференцирующее действие кислот из-за разного влияния на различные

элементы, поэтому на практике необходимо учитывать, что неконтролируемые колебания концентрации кислот могут привести к погрешностям, существенно превышающим инструментальные. Кислотность градуировочных растворов и анализируемых проб необходимо поддерживать одинаковой.

### 3.4.2. ВЛИЯНИЕ ЛЕГКОИОНИЗИРУЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Картина влияния ЛИЭ более сложная по сравнению с влиянием кислот, поскольку наблюдаются как депрессирующие, так и усиливающие эффекты в зависимости от области плазменного разряда, выбранной для измерений. Для ИСП было установлено, что в нижней части факела (при использовании радиального (бокового) способа наблюдения) ЛИЭ усиливают сигналы как атомных, так и ионных линий. Эффект сильнее выражен для атомных линий. В нормальной аналитической зоне [90] эти элементы подавляют сигналы обоих видов излучающих частиц, но эффект сильнее выражен для ионных линий. Для каждого элемента существует область разряда, где влияние ЛИЭ практически отсутствует [37]. Мешающее влияние матрицы возрастает в ряду: К (энергия ионизации – 4,34 эВ) < Na (энергия ионизации – 5,14 эВ) < Mg (энергия ионизации – 7,64 эВ) < Ca (энергия ионизации – 6,11 эВ). В присутствии ЛИЭ интенсивность фона на всех длинах волн увеличивается. Матричный эффект смеси ЛИЭ меньше, чем сумма отдельных эффектов, но увеличение интенсивности фона плазмы в присутствии сложной матрицы примерно равно сумме эффектов [37]. Степень подавления интенсивности приблизительно пропорциональна квадратному корню из концентрации матричного элемента [10].

Интенсивности спектральных линий элементов в зависимости от концентрации Na (от 0 до 1 % мас.) приведены на рис. 75 и в табл. 7. Интенсивности атомных линий показывают как рост, так и падение в зависимости от энергии возбуждения уровня (см. табл. 6). Интенсивности спектральных линий атомов с энергией возбуждения ниже 5 эВ увеличиваются на 20–40 % при концентрации Na 1 % мас. Интенсивности спектральных линий с энергией возбуждения от 5 до 10 эВ практически не меняются, тогда как для линий с энергией более 10 эВ интенсивности снижаются более чем в 2 раза. Причиной снижения интенсивности, на наш взгляд, является увеличение концентрации электронов в МП и, как следствие, снижение температуры МП, что подтверждается

проведенными измерениями температуры плазмы и концентрации электронов (см. подразд. 3.6).

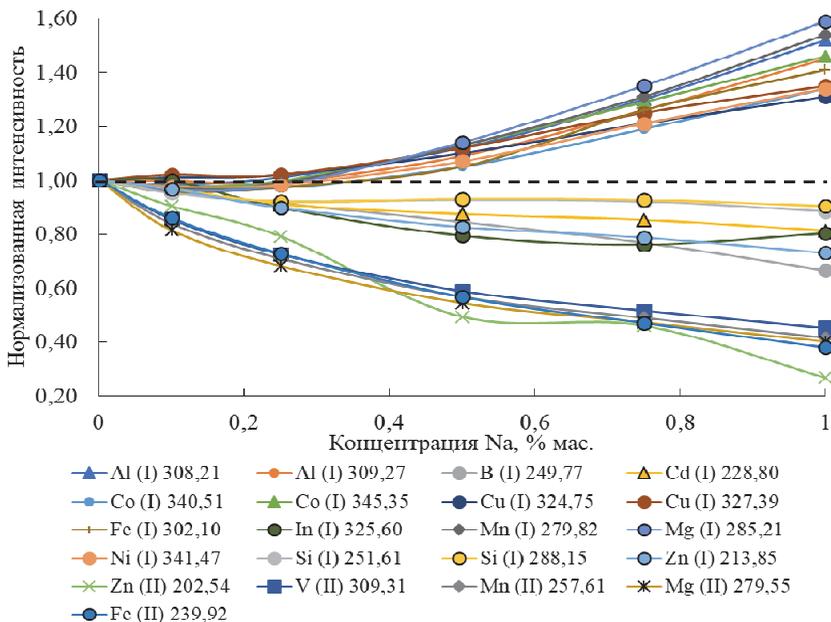


Рис. 75. Зависимость нормализованной интенсивности аналитических линий элементов с концентрацией 2 мг/л от содержания матричного элемента Na

Таблица 7

### Влияние Na на интенсивности аналитических линий элементов

Элемент	$\lambda$ , нм	Нормализованная интенсивность в зависимости от концентрации Na в пробе, % мас.					
		0	0,1	0,25	0,5	0,75	1
Al(I)	308,21	1,00	0,98	1,01	1,12	1,30	1,52
Al(I)	309,27	1,00	1,00	0,99	1,09	1,26	1,45
B(I)	249,77	1,00	0,96	0,91	0,84	0,77	0,66
Cd(II)	226,50	1,00	0,98	0,87	0,76	0,64	0,54
Cd(I)	228,80	1,00	0,97	0,91	0,87	0,85	0,81
Co(II)	238,89	1,00	0,94	0,92	0,88	0,84	0,59
Co(I)	340,51	1,00	0,98	0,97	1,05	1,19	1,34
Co(I)	345,35	1,00	0,98	0,99	1,13	1,29	1,46

Окончание табл. 7

Элемент	$\lambda$ , нм	Нормализованная интенсивность в зависимости от концентрации Na в пробе, % мас.					
		0	0,1	0,25	0,5	0,75	1
Cr(II)	283,56	1,00	0,83	0,71	0,61	0,56	0,58
Cr(II)	284,32	1,00	0,87	0,77	0,68	0,67	0,65
Cu(II)	219,22	1,00	0,91	0,95	0,81	0,73	0,92
Cu(I)	324,75	1,00	1,01	1,02	1,10	1,21	1,31
Cu(I)	327,39	1,00	1,02	1,02	1,12	1,25	1,35
Fe(II)	239,92	1,00	1,00	0,91	0,67	0,63	0,68
Fe(II)	259,93	1,00	0,86	0,73	0,57	0,47	0,38
Fe(I)	302,10	1,00	0,96	0,97	1,05	1,26	1,41
Ga(I)	294,36	1,00	1,00	0,96	0,95	1,04	1,17
In(I)	325,60	1,00	1,00	0,90	0,79	0,76	0,80
Mg(II)	279,55	1,00	0,81	0,68	0,54	0,46	0,39
Mg(II)	280,27	1,00	0,81	0,68	0,54	0,47	0,40
Mg(I)	285,21	1,00	0,96	0,98	1,14	1,35	1,59
Mn(II)	257,61	1,00	0,84	0,71	0,57	0,49	0,41
Mn(I)	279,82	1,00	0,97	0,99	1,13	1,31	1,54
Ni(I)	341,47	1,00	0,98	0,98	1,07	1,21	1,34
Si(I)	251,61	1,00	0,95	0,92	0,93	0,92	0,88
Si(I)	288,15	1,00	0,97	0,92	0,93	0,93	0,90
Ti(II)	323,45	1,00	0,86	0,73	0,61	0,56	0,51
Ti(II)	334,94	1,00	0,87	0,76	0,65	0,59	0,54
Ti(II)	336,12	1,00	0,90	0,80	0,69	0,63	0,57
V(II)	309,31	1,00	0,85	0,72	0,59	0,52	0,45
Zn(II)	202,54	1,00	0,90	0,79	0,49	0,46	0,27
Zn(I)	213,85	1,00	0,97	0,90	0,83	0,79	0,73

При рассмотрении вопроса о влиянии ЛИЭ на аналитические сигналы МП авторами [33, 131, 145] было отмечено, что увеличение подводимой к МП мощности напрямую приводит к снижению влияния ЛИЭ на интенсивность спектральных линий элементов. На рис. 76 приведена зависимость интенсивности аналитической линии бора (В) 249,77 нм от концентрации натрия (Na) в пробе от 0 до 1 % мас. при подаваемой к МП мощности 1200 и 1650 Вт. При мощности 1200 Вт

содержание 1 % мас. Na приводит к снижению интенсивности линии В 249,77 нм примерно на 40 %. При увеличении мощности до 1650 Вт 1 % мас. Na приводит к снижению интенсивности линии В 249,77 нм всего на 20 %. Вероятно, повышение мощности до 1800–2000 Вт способно нивелировать деградирующее действие натрия на интенсивность линии бора.

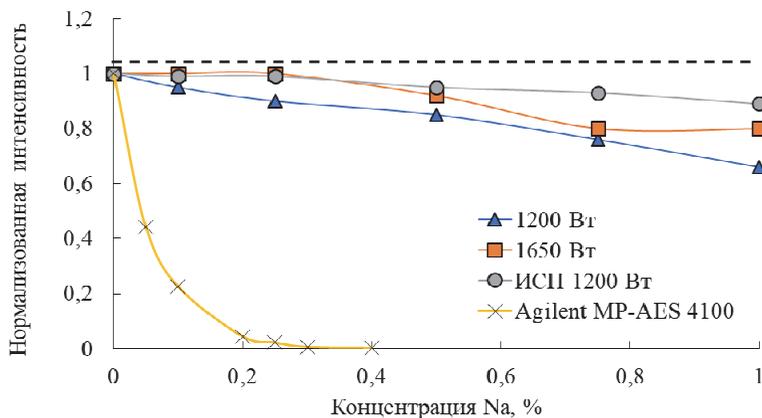


Рис. 76. Зависимость интенсивности аналитической линии В 249,77 нм от содержания Na для подводимой к МП мощности 1200 и 1650 Вт, а также для ИСП и Agilent MP-AES 4100

Для сравнения на рис. 76 приведена зависимость нормализованной интенсивности линии В 249,77 нм от концентрации Na в пробе, полученной при использовании ИСП [118, 119] и Agilent MP-AES 4100 (Na – от 0 до 0,4 % мас.). Видно, что при концентрации Na 1 % мас. интенсивность спектральной линии В для ИСП снижается всего на 10–15 %, тогда как для Agilent MP-AES 4100 при концентрации натрия 0,2 % наблюдается практически десятикратное снижение интенсивности линии. Способы уменьшения влияния ЛИЭ на интенсивности аналитических линий направлены прежде всего на увеличение времени пребывания аэрозоля пробы в зоне нагрева МП и на увеличение температуры МП. Следовательно, увеличение подводимой к МП мощности до 1700 Вт и уменьшение расхода потока газа распылителя до 0,4–0,5 л/мин приведет к уменьшению влияния ЛИЭ. Другой метод снижения влияния ЛИЭ основан на использовании радиального способа наблюдения МП по аналогии с ИСП и требует экспериментального подтверждения.

### 3.4.4. ВЛИЯНИЕ ПРОЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В присутствии высокого содержания элементов, которое, как правило, для МП ограничивается 1–2 % мас., появляется нестабильность плазмы [22, 25, 33], ухудшается работа распылителей, и возможно засорение инжектора горелки. Засорение инжектора горелки можно предотвратить применением дополнительного, обволакивающего аэрозоль потока газа, а для работы с концентрированными растворами следует использовать специальный распылитель и увлажнитель газа. Однако имеется ряд менее выраженных эффектов, связанных с присутствием матричных элементов в анализируемых пробах.

Интенсивности спектральных линий атомов при анализе проб, содержащих не более 1 % мас. элемента основы со средней (5–9 эВ) энергией ионизации (энергия ионизации  $V_i$  – 7,29 эВ), практически не меняются (рис. 77). Интенсивность ионных линий снижается примерно на 20 % (рис. 78) при увеличении концентрации  $V_i$  до 1 % мас., что соответствует результатам, полученным для ИСП [146].

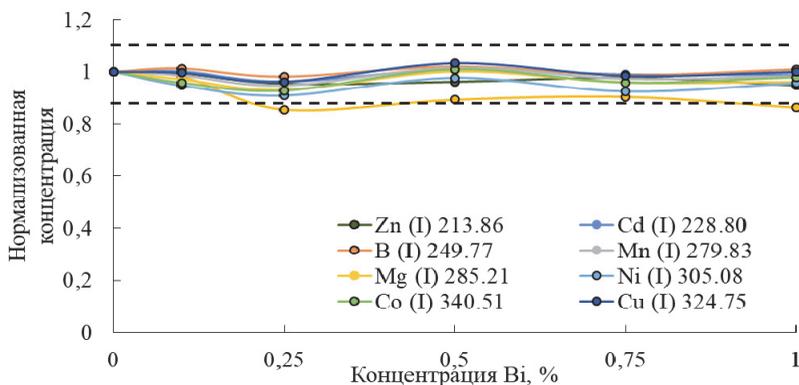


Рис. 77. Изменение интенсивностей атомных линий при изменении концентрации  $V_i$  в пробе

Аль-Аммар и Барнс в 1998 году предложили [143] метод коррекции матричных влияний для метода ИСП-АЭС, основанный на использовании нескольких эмиссионных линий одного и того же анализируемого элемента с определением соотношения интенсивностей этих линий.

В аргонной ИСП соотношение интенсивностей линий

$$\text{Mg(II)}_{280,27} / \text{Mg(I)}_{285,21}$$

(далее – Mg II/Mg I) часто используется для оценки устойчивости плазмы к условиям работы высокочастотного генератора, потоков газа в горелке и системы ввода пробы [147]. Значение соотношения больше 10 указывает на устойчивость работы плазмы [82]. Указанное значение соотношения линий магния связано с электронной концентрацией в ИСП.

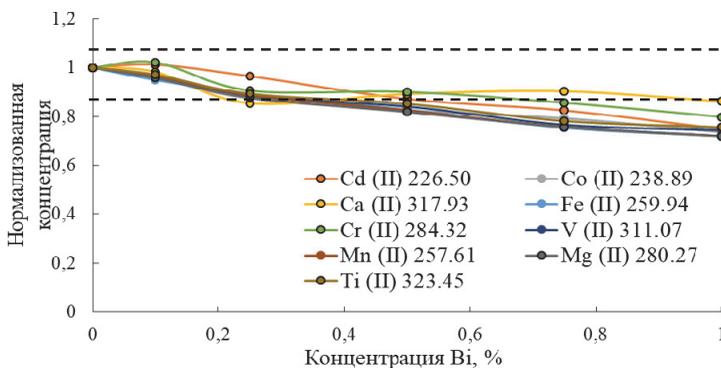


Рис. 78. Изменение интенсивностей ионных линий при изменении концентрации  $V_i$  в пробе

Значения Mg II/Mg I для известных ИВС на основе МП ниже из-за меньшей температуры плазмы и концентрации электронов и, как правило, составляют 1,0–2,5 [35, 128, 148]. Отношение Mg II/Mg I очень сильно зависит от химического состава МП. При введении в плазму ЛИЭ, например Na, наблюдается экспоненциальное снижение зависимости Mg II/Mg I от концентрации Na (рис. 79). Самые высокие значения наблюдаются в МП при отсутствии ЛИЭ при потоке газа распылителя 0,45 л/мин и составляют Mg II/Mg I = 1,8–1,9, что существенно ниже по сравнению с ИСП и сравнимо с получаемыми при ИВС на основе МП с использованием азота в качестве плазмообразующего газа значениями 0,5–2,0 [131].

Экспоненциальное снижение зависимости отношения Mg II/Mg I от концентрации ЛИЭ говорит о том, что его влияние вызвано не только сдвигом ионизационного равновесия. Если мы предположим, что концентрация многозарядных ионов пренебрежимо мала по сравнению с однозарядными, мы можем использовать уравнение Саха [92] для вычисления отношений концентрации ионов и нейтральных атомов

$$\frac{n_i + n_e}{n_0} = \frac{2g_i}{\Lambda^3 g_0} \exp\left(-\frac{e}{k_B T}\right), \quad (16)$$

где  $n_e$  – плотность электронов;  $n_i$  – плотность однократно ионизованных частиц;  $n_0$  – плотность нейтральных частиц;  $\Lambda$  – длина волны де Бройля для электрона;  $g_i$  – вырождение состояний для однократно ионизованной частицы;  $g_0$  – вырождение состояния для нейтральных частиц;  $e$  – энергия ионизации;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

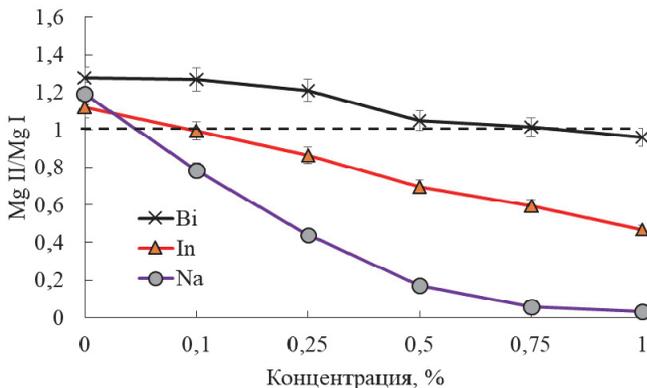


Рис. 79. Зависимость отношения  $Mg\ II/Mg\ I$  от концентрации матричного элемента (Bi, In, Na)

Из уравнения Саха следует, что любое изменение плотности электронов приведет к линейному изменению равновесия между атомами и ионами, что также должно привести к линейному снижению отношения  $Mg\ II/Mg\ I$  при увеличении плотности электронов. Любой эффект, который приводит к снижению температуры, вызывает экспоненциальное снижение  $Mg\ II/Mg\ I$ . Обязательным условием использования метода коррекции по отношению к  $Mg\ II/Mg\ I$  является наличие четко определенной тенденции зависимости интенсивности аналитического сигнала от концентрации матрицы.

Согласно [141] для матрицы Ca в методе ИСП-АЭС интенсивности аналитических сигналов могут быть скорректированы экспоненциальной кривой вида

$$I = 1 + A(1 - e^{-Bc}), \quad (17)$$

где  $I$  – измеренная интенсивность линии;  $c$  – концентрация матрицы;  $A$  и  $B$  – коэффициенты коррекции.

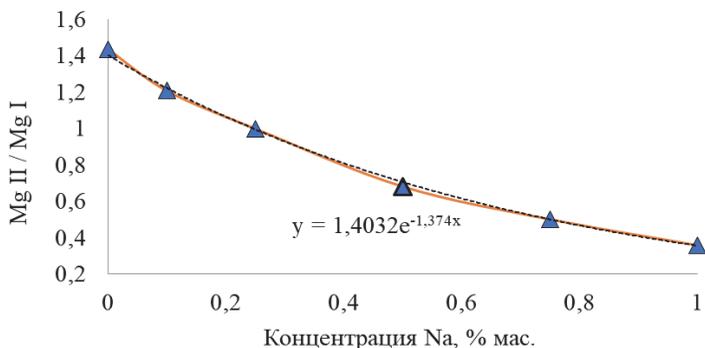


Рис. 80. Аппроксимация зависимости отношения Mg II/Mg I от концентрации Na

Зависимость отношения Mg II/Mg I от концентрации Na (рис. 80) хорошо аппроксимируется экспоненциальной кривой (формула (17)). Результат коррекции опробован на линии Cr(II) с длиной волны 284,32 нм при разной концентрации (табл. 8). Использование математической коррекции на примере линии хрома позволяет фактически скорректировать полученное значение концентрации элемента, однако на практике такая процедура требует тщательной проверки.

Таблица 8

**Коррекция аналитического сигнала линии Cr(II) 284,32 нм  
в матрице Na (3 г/л) с использованием  
соотношения Mg II/Mg I, мг/л**

Аттестовано	Найденное значение	Скорректированное значение
0,35	0,21	0,36
1,5	1,1	1,49
5,0	3,8	4,88

Добавление в пробу магния в качестве индикатора не всегда целесообразно. Авторами [149] предложено для МП атмосферного давления использование соотношения линий молекулярных полос  $N_2^+/\text{OH}$ . В работе приводится положительная оценка возможности использования  $N_2^+/\text{OH}$  в качестве диагностического «инструмента» для оптимизации

работы спектрометра Agilent MP-AES 4200 и коррекции аналитического сигнала в сложных матрицах.

Использование атомных линий элементов, свободных от спектральных наложений, и вышеописанная стратегия оптимизации подводимых к МП мощности и потока газа распылителя позволяют нивелировать влияние элементов Периодической системы со средней и высокой энергией ионизации на интенсивность спектральных линий. Экспоненциальное снижение зависимости отношения  $Mg II/Mg I$  от концентрации ЛИЭ говорит о том, что влияние ЛИЭ вызвано не только сдвигом ионизационного равновесия, но и снижением температуры МП. Использование математической коррекции, учитывающей влияние ЛИЭ на интенсивность спектральной линии по отношению  $Mg II/Mg I$  или  $N_2^+/OH$ , также является перспективным методом и требует дополнительного исследования.

Поводя итог, важно отметить, что, благодаря использованию тороидальной МП сравнимого с ИСП объема, в МП созданы благоприятные условия прохождения аналита через зону разряда, обеспечивающие полноту испарения и атомизации анализируемого материала. В совокупности с возможностью изменения рабочих параметров МП в широком диапазоне разработанный ИВС на основе МП демонстрирует сравнимую с ИСП устойчивость к матричным влияниям для элементов со средней и высокой энергией ионизации [141, 143, 146] и лучшую устойчивость к влиянию ЛИЭ по сравнению с аналогичными ИВС на основе МП [35, 50, 131].

## 3.5. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

### 3.5.1. ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ

Интенсивность любой линии, используемой для расчета концентрации элемента, является *разностью* двух величин: *суммарной интенсивности линии*, куда входит излучение атомов аналита и излучение на той же длине волны всех других атомов и молекул, присутствующих в МП, и *интенсивности фона*, т. е. интенсивности излучения, которую имела бы проба, если бы она не содержала определяемого элемента. Обе эти величины измеряют с погрешностью, поэтому определение минимального уровня содержания элемента в пробе (т. е. ПО требует статистического подхода). Международный

союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) в 1994 году рекомендовал для оценки возможностей методики (прибора) наряду с характеристиками погрешностей результатов анализа, в частности с относительным стандартным отклонением, приводить ПО определяемого компонента (в зарубежных изданиях – *limit of detection*, *DL* или *LOD*).

Т а б л и ц а 9

### Используемые параметры ИВС для определения ПО

Параметр	Значение
Подводимая к МП мощность, Вт	1200
Расход газа, л/мин	10
– охлаждающего	0,3
– промежуточного	0,5
– распылителя	
Расход пробы, мл/мин	1,5
Время интегрирования спектра, с	30
Базовая экспозиция детектора, мс	100
Способ наблюдения плазмы	Аксимальный

ПО были рассчитаны по критерию  $3\sigma$  для линий при 30-секундном интегрировании спектра, где  $\sigma$  – стандартное среднеквадратичное отклонение при рабочих параметрах ИВС, приведенных в табл. 9. В соответствии с методом [124, 151] для определения ПО спектрометров были приготовлены раствор с концентрацией определяемых элементов 2 мг/л и пустой раствор. Расчет ПО выполнялся по формуле

$$DL = 3SD_{blk} \frac{STD_{conc}}{STD_x - BLK_x}, \quad (18)$$

где  $DL$  – предел обнаружения;  $SD_{blk}$  – стандартное отклонение измеренных спектров пустого раствора;  $STD_{conc}$  – концентрация элемента в анализируемом растворе;  $STD_x$  – интенсивность спектральной линии элемента в анализируемом растворе;  $BLK_x$  – интенсивность спектральной линии элемента в пустом растворе.

В табл. 10 приведены ПО, полученные для разработанного оптического спектрометра с МП «Гранд-СВЧ». Для сравнения указаны

опубликованные данные для Agilent MP-AES 4100 [153] и ИСП-спектрометров с аксиальным [153] и радиальным [154] способами наблюдения плазмы. Полученные ПО для спектрометра «Гранд-СВЧ» не уступают спектрометрам Agilent MP-AES 4100 и очень близки к современным ИСП-спектрометрам с радиальным обзором.

Таблица 10

**Пределы обнаружения (критерий  $3\sigma$ , мкг/л) ИСП-спектрометров «Гранд-СВЧ» и Agilent MP-AES 4100, а также ИСП-спектрометров с радиальным (R) и аксиальным (A) обзором плазмы**

Элемент	$\lambda$ , нм	«Гранд-СВЧ»	Agilent MP 4100	ИСП (R)	ИСП (A)
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

Основными компонентами шума фонового сигнала являются нестабильность ИВС, дробовой шум и собственный шум детектора [155]. Для снижения ПО следует увеличивать стабильность ИВС и величину отношения сигнал/фон и снижать шумы детектора. Стабильность ИВС достигается стабилизацией как потоков газа в трехщелевой кварцевой горелке, так и подаваемой к МП мощности за счет компенсации коэффициента отражения СВЧ-резонатора при изменении параметров плазмы. Увеличения отношения интенсивностей спектральных линий можно достичь варьированием параметров ИВС (в основном, потоком газа распылителя), а также за счет применения более совершенной системы ввода пробы, например генератора гидридов или генератора ультразвукового распылителя [133, 156, 157].

Применение генератора ультразвукового распылителя способствует снижению ПО в 5–10 раз практически для всех элементов Периодической системы [98]. При использовании техники генерации гидридов для таких элементов, как As, Bi, Hg, Sb, Se, Te, ПО также могут быть снижены [133].

Ограничением использования большего времени накопления сигнала является в основном флуктуация фона МП. При варьировании времени базовой экспозиции детектора 10, 100, 500 мс, например, для спектральной линии Mn 257,61 нм ПО составляют 0,20; 0,18 и 0,16 мкг/л соответственно, тогда как для спектральной линии Ni 341,47 нм – 5,5; 5,5 и 5,8 мкг/л. Эффект связан прежде всего с длиной волны спектральной линии и со спектральными наложениями молекулярного фона МП, имеющего свой шум.

### 3.5.2. ДИАПАЗОН ЛИНЕЙНОСТИ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

Определение содержания элементов в пробах в широком диапазоне концентраций по прямолинейному градуировочному графику является на сегодняшний день одним из требований, предъявляемых к ИВС. Известно, что наибольшим диапазоном линейности градуировочного графика обладает ИВС с ИСП, который достигает 5–8 порядков величины в зависимости от анализируемого элемента [90, 155]. Современные спектрометры с ИСП имеют ПО на уровне 0,10–0,01 мкг/л, а верхняя граница концентрации может достигать 300 г/л (~ 30 % мас.). Естественно, что, помимо ИВС, бесспорно важную роль играет фотодетектор, который имеет свой шум, ограничивающий ПО (помимо фона

плазмы), и динамический диапазон, ограничивающий верхнюю границу определения концентрации.

Определение диапазона линейности градуировочных графиков проводилось с помощью многоэлементных СОП (НПО «Скат», г. Новосибирск): МЭС-1, МЭС-2, МЭС-3, МЭС-4 и МЭС-РЗЭ. Растворы в экспериментах готовили методом разбавления деионизированной водой с удельным сопротивлением 18 МОм·см. Аналитические линии выбирали, как правило, самые интенсивные, свободные от спектральных помех при номинальных значениях параметров ИВС.

Диапазон линейности градуировочного графика составляет, как правило, три-четыре порядка (рис. 81, а) при использовании одной аналитической линии элемента и может быть расширен до пяти-семи порядков при использовании нескольких спектральных линий (рис. 81, б).

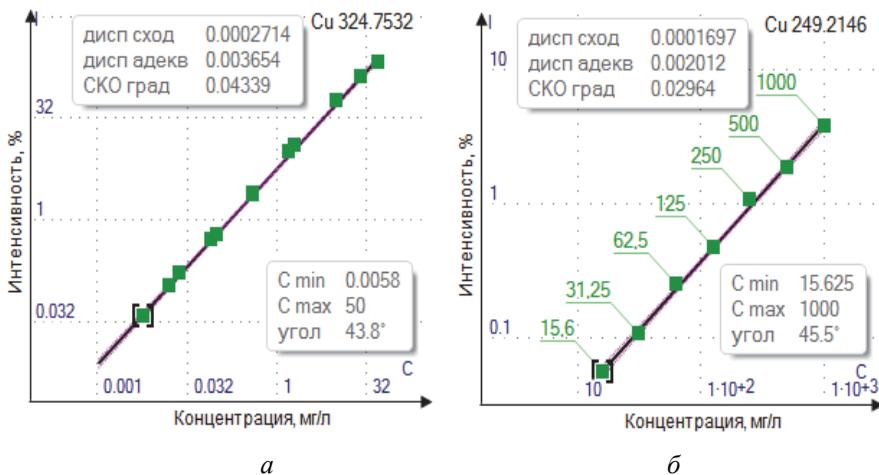


Рис. 81. Градуировочные графики аналитических линий Си с  $\lambda_2 = 324,75$  нм и  $\lambda_1 = 249,21$  нм

Увеличение концентрации элемента до уровня десятков или сотен миллиграмм на литр (для разных элементов этот предел разный) приводит к тому, что интенсивность спектральных линий перестает линейно увеличиваться с ростом концентрации. Для примера на рис. 82 приведен градуировочный график Mn(I) 280,10 нм с концентрацией от 7,81 мг/л до 1 г/л при подводимой к МП мощности 1,2 кВт и базовой экспозиции детектора 2 мс, а на рис. 83 показана ширина его спектральной линии.

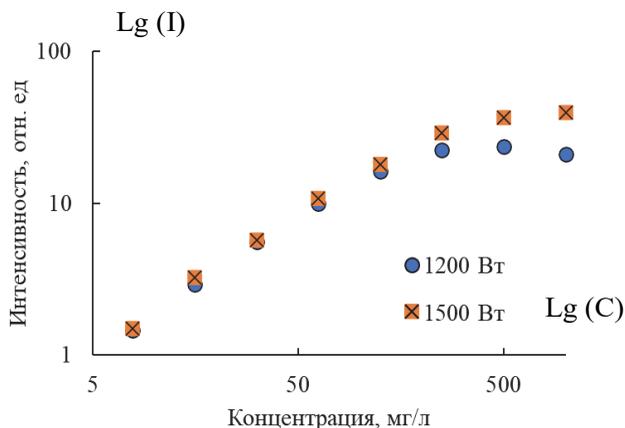


Рис. 82. Градуировочные графики Mn(I) 280,10 нм с концентрацией от 7,81 до 1000 мг/л при мощности плазмы 1,2 и 1,5 кВт (базовая экспозиция – 2 мс)

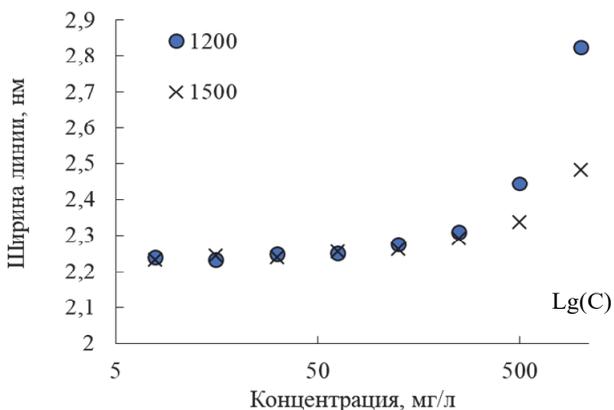


Рис. 83. Уширение спектральной линии Mn(I) 280,10 нм в зависимости от его концентрации в пробе при мощности 1,2 и 1,5 кВт

Нелинейность («загиб») градуировочного графика (рис. 82) начинает проявляться при концентрации выше 125 мг/л и сопровождается уширением спектральной линии. Такое же поведение наблюдается и в других источниках света (дуга, искра, ИСП) и вызвано, как правило, либо явлениями самообращения спектральных линий [92, 158], либо недостатком энергии плазмы. Эффекты самопоглощения в МП

возникают в основном за счет поглощения излучения центральной области плазмы ее «хвостом».

Самопоглощение выражается в изменении формы линии – уширении крыльев и уплощении (или провале) максимума. Эффект самопоглощения в ИСП устраняется с помощью использования радиального способа наблюдения и удаления «хвоста» плазмы (керамический конус, воздушный нос и др.). Увеличение полноты атомизации элементов осуществляется путем увеличения подводимой к МП мощности, ее температуры и времени пребывания частиц в зоне нагрева МП [37, 90].

На рис. 82–83 дополнительно приведены градуировочные графики линии Mn(I) 280,10 нм при подводимой к МП мощности 1,5 кВт. Видно, что увеличение подводимой к МП мощности приводит к «выпрямлению» градуировочного графика и к расширению диапазона линейности графика.

Отметим, что использование спектральной линии с большей энергией возбуждения позволяет построить линейный градуировочный график, однако с меньшим диапазоном концентраций. Основные проблемы в этом случае возникают при определении концентраций элементов в области перекрытия градуировочных графиков. Использование нескольких спектральных линий элементов может привести к значимым отличиям результатов анализа от аттестованного значения.

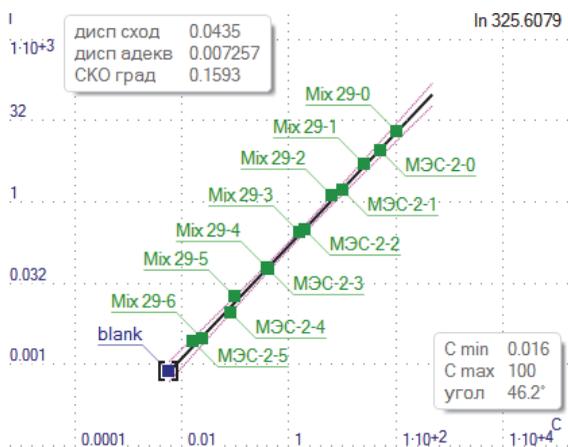


Рис. 84. Градуировочный график  $\ln(I)$  325,60 нм от 0,016 до 100 мг/л при мощности плазмы 1,2 кВт (базовая экспозиция – 10 мс)

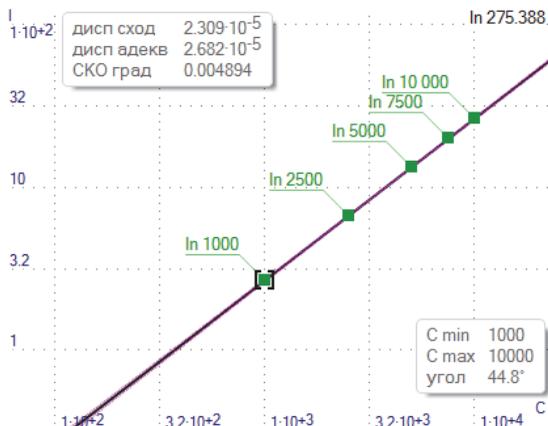


Рис. 85. Градуировочный график  $\ln(I)$  275,38 нм от 1000 до 10 000 мг/л при мощности плазмы 1,2 кВт (базовая экспозиция – 2 мс)

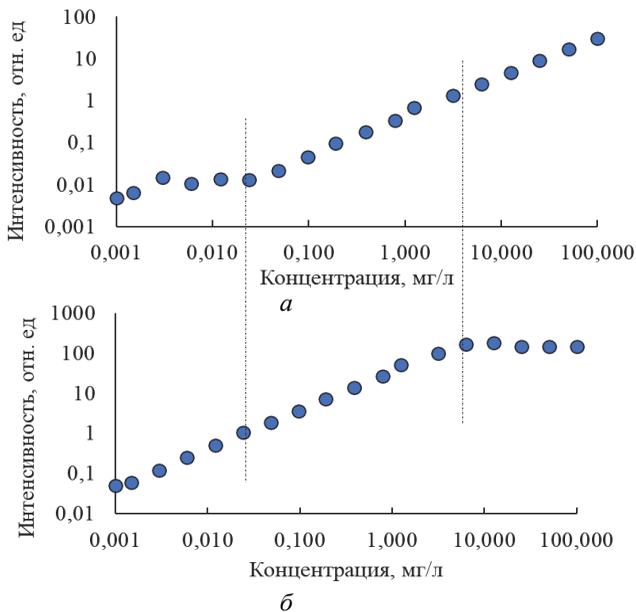


Рис. 86. Градуировочный график  $Mg(II)$  280,27 нм от 1,5 до 100 мг/л, построенный с использованием двух базовых экспозиций детектора:

а) 2 мс; б) 200 мс

Подобранные параметры ИВС, используемые при анализе, такие как подводимая к МП мощность, расход газа распылителя, расход пробы, базовая экспозиция детектора, позволяют использовать одну или несколько линий для диапазона концентраций от 0,016 до 10 000 мг/л и более, например, при анализе индия (In) (рис. 84, 85), что составляет семь порядков для двух спектральных линий.

Использование значений базовой экспозиции порядка 1 мс позволяет регистрировать интенсивные спектральные линии, но повышает пределы обнаружения (рис. 86, *а*). С другой стороны, использование значения базовой экспозиции детектора порядка 100 мс снижает пределы обнаружения, но не позволяет регистрировать спектральные линии высокой интенсивности из-за насыщения фотодетекторов (рис. 86, *б*).

Таким образом, диапазон линейности градуировочного графика при использовании одной экспозиции составляет не более пяти порядков величины (как правило, три-четыре порядка) для одной спектральной линии и может быть расширен до пяти и более порядков при использовании двух значений базовой экспозиции детектора, например 2 и 200 мс (рис. 86).

### 3.5.3. ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ АНАЛИЗА

Правильность анализа обеспечивается корректным проведением всей аналитической процедуры: пробоотбора, пробоподготовки и измерения. При условии высокой воспроизводимости сигналов основным источником погрешности является несоответствие градуировочных характеристик пробам. В случае линейных градуировок несоответствие означает наличие погрешностей в наклоне (мультипликативные помехи) или в свободном члене (аддитивные помехи, вызванные, как правило, спектральными наложениями). Причинами появления погрешностей являются дрейф измерительной системы в процессе измерений, отсутствие истинной идентичности состава между анализируемым и градуировочным растворами, а также искривление градуировочного графика вследствие самопоглощения линий или неверной поправки на величину фона.

В МП существенным оказывается временной дрейф (как систематический, так и флуктуационный), и наблюдаются случайные вариации сигналов изо дня в день при относительно небольшом дрейфе чувствительности, что приводит к необходимости периодической рекалибровки прибора и проведения контроля качества анализа, широко используемых в методе ИСП [129, 134, 159].

Причинами погрешностей могут выступать горелка, распылитель, распылительная камера, трубки перистальтического насоса, на которые оказывают влияние различные факторы и которые необходимо менять по мере надобности [160]. Установлено, что распылитель и распылительная камера дают около 2 % *относительного среднего квадратического отклонения* (ОСКО) в суммарную погрешность измеряемого сигнала за время измерения до 8 ч.

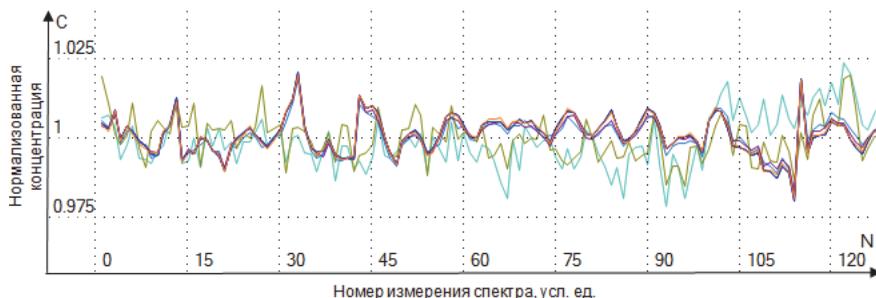


Рис. 87. Зависимость нормализованной концентрации Fe от времени, полученная при использовании спектрометра «Гранд-СВЧ»

МП является стабильным источником света и обеспечивает получение воспроизводимых сигналов. 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 ч без внутреннего стандарта составила менее 2 % (рис. 87). Измерение спектра выполняли периодически каждые 3 мин в течение 6 ч со временем интегрирования спектра 10 с без остановки системы распыления пробы и выключения плазмы.

### 3.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МП

#### 3.6.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ МП ПО ИНТЕНСИВНОСТИ АТОМНЫХ ИЛИ ИОННЫХ ЛИНИЙ

Низкотемпературная плазма является неравновесной средой, состояние которой можно описать моделью *частичного локального термодинамического равновесия* (чЛТР). Для такой модели справедливо соотношение

$$T_e > T_{ion} \approx T_{exc} > T_{rot},$$

где  $T_e$  – температура электронов;  $T_{ion}$  – температура ионизации/ионов;  $T_{exc}$  – температура возбуждения/атомов;  $T_{rot}$  – вращательная/газовая температура. Несмотря на отклонение состояния плазмы от модели ЛТР, для описания состояния такой плазмы оказывается вполне возможным выделение статистических ансамблей частиц, энергия возбужденных состояний которых вполне удовлетворяет распределению Больцмана [59].

Спектральные методы позволяют определять температуру различных компонентов плазмы [92, 148, 161–163], концентрацию электронов [164–166], пространственное распределение плазмы в объеме и ее химический состав [59–92].

Метод определения температуры по относительным интенсивностям двух спектральных линий (метод Орнштейна) – традиционный и широко применяемый для плазмы, находящейся в чЛТР [92, 167, 168]. Измерив интенсивность линии и зная вероятность перехода или силу осциллятора, можно определить температуру по методу относительных интенсивностей линий, сравнивая между собой интенсивности двух или более числа линий, принадлежащих одному сорту атомов [125, 169]:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{g_2}{g_1} \frac{f_2}{f_1} \frac{\omega_2^3}{\omega_1^3} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T_e}\right), \quad (19)$$

где  $I$  – измеренная интенсивность спектральной линии;  $g$  – статистический вес уровня;  $f$  – сила осциллятора;  $\omega$  – частота перехода;

$\Delta E$  – разность энергий возбуждения исследуемых линий;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T_e$  – температура электронов.

Недостатками этого метода являются случайная погрешность измерения интенсивности одной из линий, которая приводит к грубым ошибкам определения температуры, а также отсутствие контроля за выполнением максвелловского распределения атомов по возбужденным уровням (локальное термодинамическое равновесие), что является главным условием применимости метода.

Метод определения температуры по наклону прямой имеет преимущества, так как он отражает отклонение модели плазмы от ЧЛТР:

$$\lg(K_i I_i) = a + bE_i \quad (\text{или } y = a + bx), \quad (20)$$

где  $I_i$  – интенсивность линии;  $E_i$  – энергия возбуждения атома;  $K_i$  – коэффициент, учитывающий статистический вес ( $g_i$ ), длину волны ( $\lambda_i$ ) и вероятность перехода ( $A_i$ ).

Преимущество этого метода состоит в том, что прямая проводится с помощью метода наименьших квадратов по экспериментальным значениям интенсивностей нескольких линий, тем самым частично компенсируются случайные погрешности. Кроме того, при существенном отклонении от максвелловского распределения в плазме экспериментальные точки на графике функции (20) значительно отклоняются от прямой. При этом становится очевидной неприменимость метода, и предупреждаются грубые ошибки в диагностике плазмы.

Для измерения температуры была выбрана пирометрическая группа атомных линий железа и кобальта с известными атомными константами [125, 169]. Интенсивность линии определяется выражением

$$I_{im} = N_0 \frac{g_i}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} A_{im} h \nu_{im}, \quad (21)$$

где  $N_0$  – концентрация атомов в нормальном состоянии;  $A_{im}$  – вероятность оптического перехода из состояния  $i$  в состояние  $m$ ;  $g_i$  – статистический вес  $i$ -го состояния;  $Z$  – статистическая сумма по состояниям;  $E_i$  – энергия возбуждения  $i$ -го уровня;  $T$  – температура;  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Вероятность перехода  $A_{im}$  можно выразить через силу осциллятора  $f_{mi}$ :

$$A_{im} = \alpha \frac{g_m f_{mi}}{g_i \lambda_{im}^2}, \quad (22)$$

тогда

$$I_{im} = N_0 \frac{g_i}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \alpha \frac{g_m f_{mi}}{g_i \lambda_{im}^2} h \frac{c}{\lambda_{im}} = \frac{N_0 \alpha h c}{Z} \frac{g_m f_{mi}}{\lambda_{im}^3} e^{-\frac{E_i}{k_B T}};$$

$$\frac{\lambda_{im}^3}{g_m f_{mi}} I_{im} = \frac{N_0 \alpha h c}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}};$$

$$\lg \left( \frac{\lambda_{im}^3}{g_m f_{mi}} I_{im} \right) = \lg \left( \frac{N_0 \alpha h c}{Z} \right) - \frac{0,43}{k_B T} E_i,$$

или

$$\lg(K_i I_i) = a + b E_i,$$

при

$$K_i = \frac{\lambda_{im}^3}{g_m f_{mi}}; \quad a = \lg \left( \frac{N_0 \alpha h c}{Z} \right);$$

$$b = -\frac{0,43}{k_B T} = -\frac{5040}{T} = \text{tg}(\varphi),$$

откуда можно выразить температуру

$$T = -\frac{5040}{\text{tg}(\varphi)}, \quad (23)$$

где  $\varphi$  – угол наклона прямой  $y = a + bx$  к оси абсцисс.

На рис. 88 показан график зависимости  $\log(I\lambda^3 / gf)$  от  $E$  для групп линий железа (Fe(I)) и кобальта (Co(I)). Поскольку условие ЧЛТР в МП

выполняется, то можно говорить о применимости метода определения температуры плазмы по относительным интенсивностям спектральных линий.

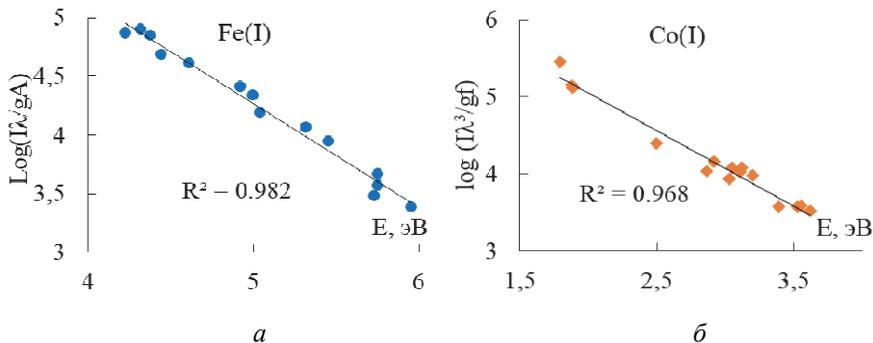


Рис. 88. Распределение заселенности энергетических уровней атомов Fe(I) (а) и Co(I) (б) для определения температуры МП

Определенная температура МП при использовании группы линий Fe(I) составляет 5300 К, при использовании группы линий Co(I) – 5100 К. Определенная по линиям Fe(I) температура ИСП достигает значений 5000–7000 К в зависимости от наблюдаемой области плазмы [170].

Погрешность измерения температуры оценивали по формуле

$$s_T = \frac{5040}{b^2} s_b. \quad (24)$$

Величину  $s_b$  находили, пользуясь выражением для дисперсии адекватности  $s_{ад}$  уравнения регрессии  $y = a + bx$  [170]:

$$s_b^2 = \frac{s_{ад}^2}{\sum_{k=1}^n (x_k - x_{сред})^2}, \quad (25)$$

$$\text{где } x_{сред} = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n} \quad (n=16); \quad s_{ад}^2 = \frac{\sum_{k=1}^n (y_k - y_{выч})^2}{n-2}.$$

Согласно результатам вычисления  $s_T$  погрешность составляет  $\pm 300$  К, что объясняет различие значений температур, полученных при использовании для расчета линий Fe(I) и Co(I).

Определение температуры в различных зонах МП по атомным линиям затруднительно ввиду отсутствия излучения атомов в периферийных областях. Следовательно, задачу определения распределения температуры МП можно решить с помощью метода определения температуры по вращательной структуре молекулярной полосы одной из присутствующих в излучении МП молекул.

### 3.6.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗОВОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Определение температуры МП можно провести по относительному распределению интенсивности вращательной структуры молекулярных полос, представленных в излучении плазмы молекул NO, NH, OH, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup> [60, 92]. Авторы [57] использовали вращательные линии колебательного перехода (0–0) молекулярной полосы N<sub>2</sub><sup>+</sup> (B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> → X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>), расположенные в диапазоне 388,5 ~ 391,5 нм, для определения температуры Ar-N<sub>2</sub> МП, находящейся в состоянии чЛТР [92, 162, 172]. Важным в применении этого метода является использование спектрометра высокой разрешающей способности для разрешения вращательных линий молекулярной полосы и однозначной их идентификации [173]. Широко применяется также моделирование спектра излучения молекулярных полос в ИВС [174–176] в зависимости от различных параметров плазмы [161, 162, 177, 178]. Особенностью моделирования спектров плазмы в программах SpecAir [174], Lifbase [175] и других является требование полного совпадения аппаратной функции и шкалы длин волн спектрометра с рассчитанными значениями [179]. В практике использования программ [172, 180] установлено, что небольшое несоответствие положения спектральных линий от длины волны может привести к большой ошибке при сравнении спектров.

В данной работе для определения температуры МП использовались вращательные линии молекулярных полос N<sub>2</sub><sup>+</sup> (B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> → X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) и OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> → X<sup>2</sup>Π). Следует отметить тот факт, что распределение

излучения молекулы  $N_2^+$  ввиду пространственной конфигурации плазмы неоднородно. В центре плазмы при аксиальном обзоре интенсивность молекулярной полосы снижается практически до нуля, что не позволяет корректно использовать полосу для определения влияния состава пробы на температуру МП. Наличие в спектре МП полосы свободного радикала ОН позволяет применять его в качестве инструмента для определения газовой температуры в центре МП [24, 67, 161, 162, 181, 182].

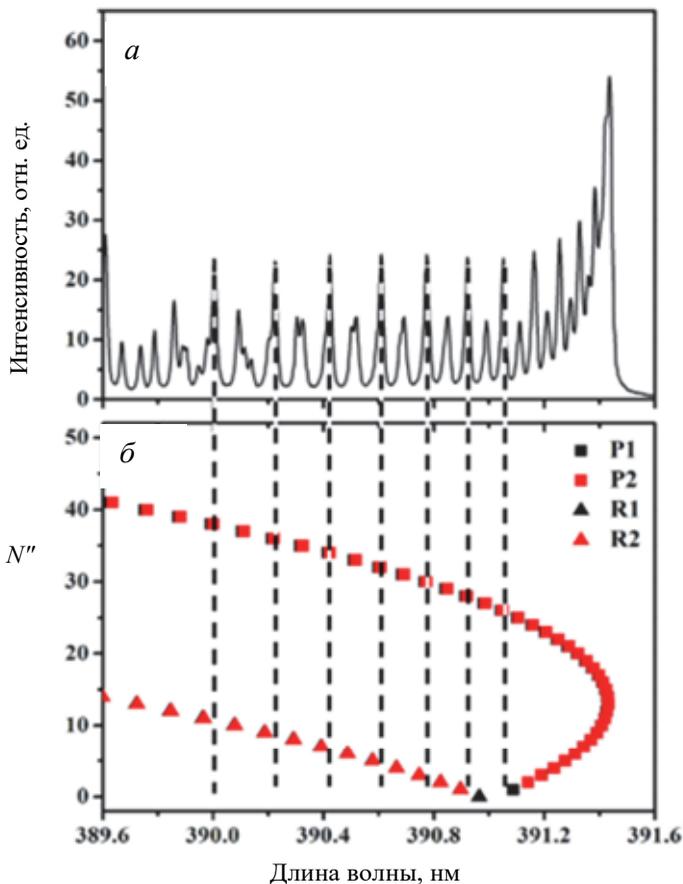


Рис. 89. Вращательные линии полосы  $N_2^+$  (а) и диаграмма Фортрата с основными  $P$  и  $R$  ветвями (б) [92, 161, 172]

На рис. 89, *a* изображены  $R(N' - N'' = 1)$  и  $P(N' - N'' = 1)$  ветви колебательного перехода (0–0) первой отрицательной полосы молекулы азота в диапазоне 390–391,5 нм. Вращательные линии  $R(N'')$  и  $P(N'' + 27)$  ветви расположены близко друг от друга и перекрываются на некоторых длинах волн. На диаграмме Фортрата [183] (рис. 89, *б*) видно, что спектральные линии, соответствующие линиям от  $P(26)$  до  $P(38)$  с квантовым числом  $N''$ , увеличивающимся на два квантовых числа, свободны от спектральных помех. Кроме того, как сообщалось в работе [184], спектральную линию  $P(40)$ , расположенную в области около 390 нм, использовать не следует, поэтому определение вращательной температуры проводилось по спектральным линиям ветви  $P$  с четным квантовым числом от  $P(26)$  до  $P(38)$  (табл. 11).

Таблица 11

**Спектральные линии молекулярной полосы  $N_2^+$  для определения вращательной температуры**

Номер линии	$\lambda$ , нм	$(N' + N'' + 1)$	$N'(N' + 1)$
26	391,04	52	650
28	390,91	56	756
30	390,76	60	870
32	390,60	64	992
34	390,41	68	1122
36	390,21	72	1260
38	389,99	76	1406

Температуру определяют из наклона графика (рис. 90) [92, 185, 186]:

$$\ln \left[ \frac{I\lambda^4}{(N' + N'' + 1)} \right] = -\frac{2,983}{T_{\text{rot}}} N'(N' + 1) + C, \quad (26)$$

где  $I$  – интенсивность перехода вращательных уровней полосы (0–0);  $\lambda$  – длина волны соответствующего перехода;  $N'$  и  $N''$  – вращательные квантовые числа верхнего и нижнего электронных состояний;  $C$  – постоянная.

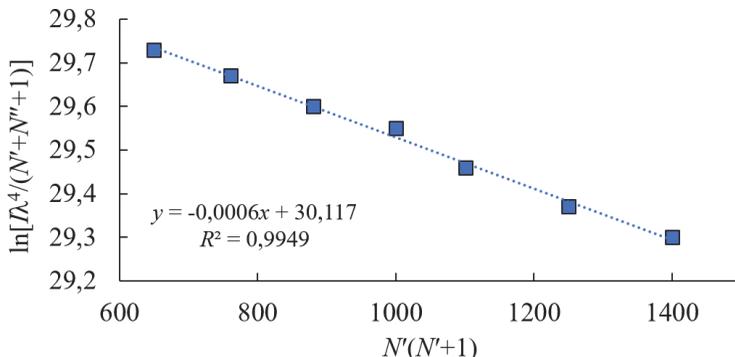


Рис. 90. График зависимости  $\ln[I\lambda^4/(N' + N'' + 1)]$  от  $N'(N' + 1)$  для определения вращательной температуры азотной МП атмосферного давления с использованием участка полосы молекулы  $N_2^+$

По отклонению экспериментальных данных от прямой линии можно оценить погрешность измерения, которая составляет не более 5 %.

Рассчитанная температура обычно рассматривается как газовая температура  $T_g$ , т. е. температура (энергия) всех тяжелых частиц с примерно одинаковой массой [59, 92]. Максимум температуры МП, определенный с помощью вращательных линий полосы  $N_2^+$ , наблюдается в зоне нагрева МП энергией СВЧ-поля и достигает  $\sim 4000$ – $4500$  К.

Температура в центре МП с аэрозолем, определенная по вращательным линиям полосы ОН (рис. 91), составляет около 4500 К, что соответствует значениям, полученным для аналогичных ИВС, использующих азот в качестве плазмообразующего газа [50, 145].

Введение в микроволновую плазму ЛИЭ, например Na, приводит к снижению температуры (рис. 92). Повышение концентрации Na до 1 % мас. снижает температуру МП на  $\sim 400$  К. Снижение температуры МП обусловлено, как будет показано в подразд. 3.6.3, увеличением концентрации электронов в плазме и снижением их энергии.

Образующие фон МП молекулярные полосы двухатомных молекул позволяют определить важнейший параметр плазмы – газовую температуру, или температуру тяжелых частиц. Излучение МП без добавления в нее аэрозоля пробы, как было показано в подразд. 3.2, состоит в основном из полос молекул  $N_2$  и  $N_2^+$ , тогда как добавление водного

аэрозоля приводит к существенному изменению интенсивности полос  $N_2$  и  $N_2^+$  и появлению новых: NO, NH, OH. Пространственная неоднородность МП и ее изменяющийся молекулярный состав требуют использования нескольких молекулярных полос различных молекул.

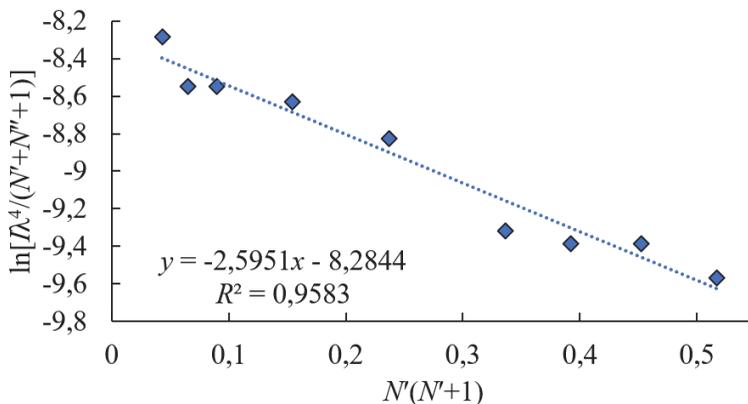


Рис. 91. График зависимости  $\ln [I\lambda^4/(N' + N'' + 1)]$  и  $N'(N' + 1)$  для определения вращательной температуры азотной МП атмосферного давления с использованием участка полосы молекулы OH

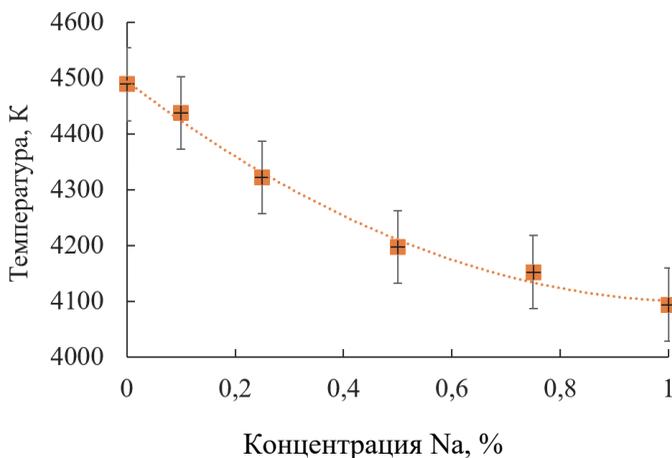


Рис. 92. Влияние концентрации Na на температуру плазмы, определенную с помощью участка полосы молекулы OH

В центральной области МП целесообразно выбирать полосу радикала ОН, тогда как в периферийной области плазмы его излучение отсутствует.

С другой стороны, излучение молекул  $N_2$  и  $N_2^+$  целесообразно использовать в периферийных областях МП, так как в центре интенсивность полос падает практически до нуля при потоке распылителя выше 0,65 л/мин. Максимум температуры МП, определенной с помощью вращательных линий полосы  $N_2^+$ , наблюдается в зоне взаимодействия СВЧ-поля с МП внутри ДЭ СВЧ-резонатора и составляет  $\sim 4000$  К. Температура МП, определенная в центральной области плазмы с введенным в нее водным аэрозолем, составляет около 4000–4500 К, что несколько выше значений, полученных для аналогичных ИВС на основе МП, использующих азот в качестве плазмообразующего газа при уровне мощности около 1000 Вт [50, 144]. Для сравнения: газовая температура ИСП составляет  $\sim 5000$ –6000 К [187], что сравнимо с полученными значениями температуры МП.

### 3.6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ В МП

Концентрацию электронов в МП можно определить по полуширине линии водорода  $H(\beta)$  с  $\lambda = 486,13$  нм, вызванной квадратичным Штарк-эффектом, без какого-либо предположения о наличии ЛТР в плазме [59, 92, 179, 188, 189]. Спектральной линии  $H(\beta)$  в спектрах излучения МП, в отличие от спектров ИСП, нет, вероятно, из-за химических реакций:  $H_2O \rightarrow OH + H$ ;  $N_2 \rightarrow N + N$ ;  $H + N \rightarrow NH$  и достаточно высокой энергии возбуждения линии  $H(\beta) \sim 10$  эВ [190]. Напомним, что энергия диссоциации молекулярного азота составляет около 9 эВ.

Концентрацию электронов для МП, находящейся в состоянии ЛТР, можно определить, воспользовавшись уравнением Саха, записанным в виде

$$\frac{n_{i+1}}{n_i} n_e = \frac{2}{\Lambda^3} \frac{U_{i+1}}{U_i} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i}{k_B T}\right), \quad (27)$$

где  $n_e$  – концентрация электронов;  $n_i$  – концентрация атомов в  $i$ -й степени ионизации;  $i$  – число недостающих электронов;  $\Lambda$  – длина волны де Бройля для электрона;  $\varepsilon_i$  – энергия, необходимая для удаления электронов из нейтрального атома, т. е. для создания атома  $i$ -й степени ионизации;  $U_i$  – статистическая сумма;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

Уравнение Саха выполняется, если процессы ионизации и рекомбинации проходят по одному и тому же пути: плазма рассматривается как идеальный газ, кулоновская энергия мала по сравнению с тепловой.

Определенная по формуле (27) концентрация электронов МП в аналитической зоне с введенным раствором 3 % мас.  $\text{HNO}_3$  составляет около  $10^{13} \text{ см}^{-3}$ , что существенно ниже значений ИСП –  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и соответствует литературным данным для ИВС на основе МП, использующих азот в качестве плазмообразующего газа при уровнях подводимой к МП мощности около 1 кВт [24, 50, 57].

Влияние различных элементов на концентрацию электронов в МП различно. Элементы Периодической системы со средней энергией ионизации, например In – 5,79 эВ, с концентрацией 1 % мас. повышают концентрацию электронов примерно в 2 раза (рис. 93). Элементы с высокой энергией ионизации, например Bi – 7,29 эВ, на увеличение концентрации электронов в МП практически не влияют.

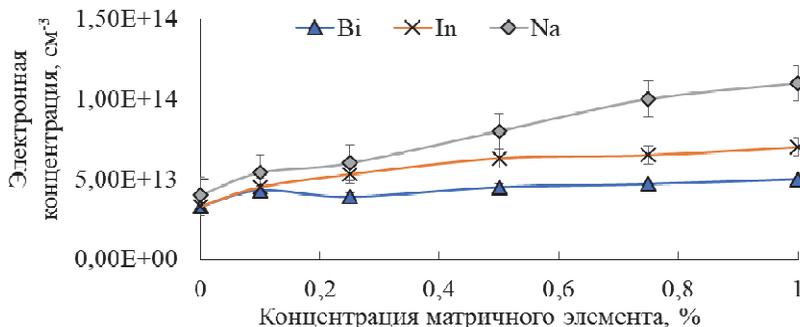


Рис. 93. Зависимость концентрации электронов от концентрации матричного элемента на примере Bi, In, Na

Существенно большее влияние на концентрацию электронов в МП оказывают элементы с низкой энергией ионизации, к которым относятся ЛИЭ. Например, увеличение концентрации Na до 1 % мас. приводит к росту концентрации электронов до значений  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

### 3.6.4. СРАВНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ ИВС НА ОСНОВЕ МП И ИСП

Вышеперечисленные фундаментальные параметры МП могут быть использованы для сравнения различных ИВС (табл. 12), отличающихся типом плазмообразующего газа, уровнем передаваемой к МП мощности, конструкцией СВЧ-резонатора, системами создания и ввода пробы. ИВС на основе МП можно разделить на две группы по типу используемого плазмообразующего газа: I – атомарный газ (Ar, реже – He) и II – молекулярный газ (практически всегда  $\text{N}_2$ ).

ИВС, использующие атомарный газ, работают (см. гл. 1) при относительно низких уровнях мощности (50–250 Вт) и потребляют небольшое количество газа (0,5–5 л/мин) [20, 22, 148, 191, 192]. Ограничение подаваемой к МП мощности в основном связано с эффектом филаментации аргоновой МП, подробно о котором сообщалось в подразд. 1.2.

Определение температуры МП проводили с использованием интенсивностей спектральных линий атомов (обычно Ar или Fe). Измеренная по атомным линиям температура МП составляет от 3000 до 6000 К в зависимости от конструкции резонатора, используемой мощности и расхода газа.

Определенная по интенсивностям спектральных линий атомов и молекул температура МП в таких ИВС существенно отличается. К примеру, газовая температура, определенная по интенсивностям молекулярной полосы радикала OH, обычно не превышает 2000–3000 К [21, 193], а концентрация электронов  $\sim 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Аналитические характеристики источников ИВС на основе МП, использующие атомарный плазмообразующий газ, заметно уступают ИСП, из-за чего они не находят применения в коммерческих АЭС-спектрометрах (табл. 12).

Таблица 12

Температура и электронная концентрация ИВС на основе МП и ИСП

Тип ИВС	Условное название / мода	Плазменный газ	Электронная концентрация, см <sup>-3</sup>	Температура плазмы, К	Газовая температура, К	Источник	
МП	TM <sub>010</sub>	Ar	3,8 · 10 <sup>14</sup>	4500 (Ar)	1150 (OH)	[194]	
		He	1,3 · 10 <sup>14</sup>	3400 (He)	1300 (OH)		
	TE <sub>101</sub>	Ar	1,1 · 10 <sup>15</sup>	4600–5900 (Fe)	2500–3600 (OH)	[21, 193]	
		He	4 · 10 <sup>14</sup>	4000–6400 (Ar)	4900 (N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ) 2200–2700 (OH)		
	Резонатор Окамото	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	5 · 10 <sup>13</sup>	5400 (Fe)	5000 (N <sub>2</sub> <sup>+</sup> )	[20, 22, 148, 191, 192]
			He	2,3 · 10 <sup>14</sup>	5000 (Fe)	–	
СМР	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	< 1 · 10 <sup>14</sup>	4900–5500 (Fe)	4300 (N <sub>2</sub> <sup>+</sup> )	[10, 12]	
		He	4 · 10 <sup>14</sup>	3430 (He)	1620 (OH)		
МРТ	He	Ar	7 · 10 <sup>14</sup>	5300–6000 (Fe)	1500–6000	[144, 156, 195, 196]	
		He	1 · 10 <sup>14</sup>		2000		
Резонатор Хаммера H <sub>10</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	10 <sup>13</sup>	5100 (Fe)	4000–5000 (N <sub>2</sub> <sup>+</sup> )	[25, 50, 128]	
ИСП	H <sub>011</sub>	N <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>13</sup>	5200 (Fe)	4000–4500 (N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ) 4500 (OH)	[168]	
		Ar	2 · 10 <sup>15</sup>	5000–7000 (Fe)	5000–6000 (OH)	[1, 14, 49, 75, 83, 93, 197, 198]	

Существенным отличием ИВС с азотной МП являются близкие значения температуры плазмы, определенные как по интенсивностям спектральных линий атомов, так и по интенсивностям вращательных линий молекулярных полос двухатомных молекул. Для таких ИВС характерны использование передаваемой к МП мощности около 1000–1500 Вт и расход азота от 5 до 25 л/мин (табл. 12). Температура МП обычно составляет ~ 5000 К и меняется в зависимости от параметров ИВС.

---

---

## Глава IV

# ПРИМЕНЕНИЕ СОЗДАННОГО СПЕКТРОМЕТРА С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ

---

---

### 4.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВОДЫ

В соответствии с требованиями СанПиН 2.1.4.1074–01 [199] для определения содержания химических элементов Периодической системы в воде применяются два метода анализа: *атомно-эмиссионная спектрометрия с ИСП* (ИСП-АЭС) и *атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) с электротермическим атомизатором*. ГОСТ Р 57165–2016 [200] предусматривает определение тяжелых и токсичных металлов в питьевой (в том числе в минеральной, расфасованной в емкости), дистиллированной, природной (поверхностной, в том числе морской и подземной) и сточной (в том числе очищенной) воды, а также льда и атмосферных осадков без учета разбавления с использованием метода ИСП-АЭС, который позволяет определять массовые концентрации следующих элементов (табл. 13).

Согласно ГОСТ Р 52361–2005 [150] *предел определения* – это наименьшее содержание аналита, которое может быть количественно определено с помощью данной методики анализа вещества или материала с установленными значениями характеристик погрешности или неопределенности. Предел определения, как правило, выше предела обнаружения примерно в 2–3 раза.

В табл. 14 приведены пределы количественного определения элементов Периодической системы с использованием аксиального и радиального обзора спектрометра с ИСП. Значения пределов количественного определения установлены как утроенный ПО соответствующего

элемента. Значения ПО, приведенные без скобок, получены по результатам межлабораторных испытаний. Указаны медианы представленных значений. Данные в скобках взяты из других источников [200]. Также приведены ПО, полученные для разработанного оптического спектрометра с МП и рассчитанные как утроенное значение ПО. Зеленым цветом выделены пределы количественного определения, удовлетворяющие требованиям ПДК, а желтым цветом – превышающие ПДК.

Таблица 13

**Массовые концентрации элементов по ГОСТ Р 57165–2016 [200]**

Элемент	Диапазон определения, мг/дм <sup>3</sup>	Элемент	Диапазон определения, мг/дм <sup>3</sup>
Алюминий	От 0,01 до 50	Медь	От 0,001 до 50
Барий	От 0,001 до 50	Молибден	От 0,001 до 10
Бериллий	От 0,0001 до 10	Мышьяк	От 0,005 до 50
Бор	От 0,01 до 50	Натрий	От 0,1 до 500
Ванадий	От 0,001 до 50	Никель	От 0,001 до 10
Висмут	От 0,05 до 10	Олово	От 0,005 до 5,0
Вольфрам	От 0,05 до 10	Свинец	От 0,003 до 10
Железо	От 0,05 до 50	Селен	От 0,05 до 10
Кадмий	От 0,0001 до 10	Серебро	От 0,005 до 50
Калий	От 0,05 до 500	Сера	От 0,05 до 50
Кальций	От 0,01 до 50	Стронций	От 0,001 до 50
Кобальт	От 0,001 до 10	Сурьма	От 0,005 до 50
Кремний	От 0,05 до 5,0	Титан	От 0,001 до 50
Литий	От 0,01 до 50	Фосфор	От 0,02 до 50
Магний	От 0,05 до 50	Хром	От 0,001 до 50
Марганец	От 0,001 до 10	Цинк	От 0,005 до 50

Отметим, что ПО разработанного оптического спектрометра с МП получены с использованием стандартной системы ввода пробы, состоящей из пневматического распылителя OneNeb и двухпроходной распылительной камеры. Полученные пределы количественного определения для большинства элементов удовлетворяют требованиям СанПиН 2.1.4.1074–01 [199] и сравнимы с получаемыми при использовании ИСП с радиальным способом наблюдения плазмы. Пре-

дел количественного определения As, Se и других гидридообразующих элементов может быть существенно снижен с использованием метода генерации гидридов [133]. Для Cd и Be предел количественного определения может быть снижен либо за счет концентрирования раствора, что увеличивает трудоемкость и время анализа, либо за счет использования ультразвукового распылителя [201].

Таблица 14

**Пределы количественного определения элементов (мкг/л) [200], полученные с использованием ИСП-АЭС с радиальным и аксиальным обзором и разработанного оптического спектрометра с МП, а также ПДК [199]**

Элемент	$\lambda$ , нм	Предел количественного определения ИСП-АЭС		ПО МП-АЭС	Предел количественного определения МП-АЭС	ПДК
		радиальный обзор	аксиальный обзор			
Ag	328,068	(20)	(4)	0,6	1,8	50
	338,289	(20)	(10)			
Al	167,079	1	2	1,6		500
	308,215	100	17			
	396,152	10	6		4,8	
As	188,979	18	14	50 <sup>1</sup>		50
	193,696	5	14		150 <sup>2</sup>	
	197,197	(100)	31			
B	182,528	(6)	–	1		500
	208,957	(5)	(7)			
	249,677	10	5			
	249,772	4	24		3	
Ba	230,425	–	3	0,2		100
	233,527	2	0,5			
	455,403	6	0,7		0,6	
	493,408	(3)	0,4			
Be	313,042	(2)	(0,1)	0,2		0,2
	313,107	–	(0,3)			
	234,861	(5)	(0,1)		0,6	

Продолжение табл. 14

Элемент	$\lambda$ , нм	Предел количественного определения ИСП-АЭС		ПО МП-АЭС	Предел количественного определения МП-АЭС	ПДК
		радиальный обзор	аксиальный обзор			
Bi	223,060	(40)	(17)	30	90 <sup>2</sup>	100
	306,770	(80)	(165)			
Ca	315,887	100	13	0,1	0,3	*
	317,933	26	4			
	393,366	0,4	25			
	422,673	–	–			
Cd	214,441	1	0,9	1,2	4	1
	226,502	4	0,2			
	228,802	2	0,5			
Si	212,412	3	(13)	9	30	10 000
	251,611	20	10			
	286,158	(30)	24			
Sn	189,988	(100)	(60)	20	60 <sup>2</sup>	**
	235,485	(100)	(200)			
	283,998	–	(120)			
Sr	407,771	2,6	0,6	0,1	0,3	7000
	421,552	0,1	0,1			
	460,733	(10)	(3)			
Ti	334,941	(5)	(2)	3	9	**
	336,123	(10)	(1)			
	337,280	(10)	–			
	368,521	(10)	–			
V	290,881	(10)	–	0,4 <sup>1</sup>	1,2	100
	292,402	(10)	(3)			
	310,229	(10)	(0,7)			
	311,071	(10)	(1)			
W	202,998	(60)	–	10 <sup>1</sup>	30	50
	207,912	(30)	(10)			
	209,860	(60)	(20)			

Окончание табл. 14

Элемент	$\lambda$ , нм	Предел количественного определения ИСП-АЭС		ПО МП-АЭС	Предел количественного определения МП-АЭС	ПДК
		радиальный обзор	аксиальный обзор			
	222,589	(60)	(30)			
	239,711	(60)	–			
Zn	202,548	–	(3)			35
	206,200	13	5			
	213,857	3,3	1	2,8	9	

<sup>1</sup> Длина волны: As – 234,98 нм; Co – 345,35 нм; Cr – 428,97 нм; Mo – 379,82 нм; Ni – 341,47 нм; V – 309,31 нм; W – 429,46 нм.

<sup>2</sup> Предел количественного определения МП может быть уменьшен более чем в 10 раз при использовании метода генерации гидридов.

\* ПДК Mg, Ca и K различаются в широких пределах в зависимости от категории воды.

\*\* В цитируемом источнике нет данных.

В работе [202] применяли ультразвуковой (USN) распылитель Cetac U5000AT (Teledyne, США) совместно со спектрометром Agilent MP-AES 4100. Согласно опубликованным данным, ультразвуковой распылитель позволяет снизить ПО прибора для ряда важных элементов, таких как Al, As, Au, Cd, Se и Pt, более чем в 10 раз, для элементов Ag, Cr, Cu, Ni, Pb и Tl улучшение ПО варьируется от 1 до 7 раз (табл. 15).

Таблица 15

**Пределы обнаружения спектрометра Agilent MP-AES 4100  
при использовании ультразвукового распылителя Cetac U5000AT**

Элемент	$\lambda$ , нм	ПО <sub>ст.расп.</sub> , мкг/л	ПО <sub>USN</sub> , мкг/л	ПО <sub>ст.расп.</sub> / ПО <sub>USN</sub> , мкг/л
Ag	328,068	0,5	0,2	2,5
Al	396,152	0,6	0,05	12
As	193,695	45	1,2	37
Au	267,595	1,8	0,1	18
Be	234,861	0,1	0,09	1,1
Cd	228,802	1,4	0,07	20
Co	340,511	3,1	2,8	1,0

Окончание табл. 15

Элемент	$\lambda$ , нм	ПО <sub>ст.расп.</sub> , мкг/л	ПО <sub>USN</sub> , мкг/л	ПО <sub>ст.расп.</sub> / ПО <sub>USN</sub> , мкг/л
Cr	425,433	0,5	0,3	1,6
Cu	324,754	0,6	0,6	1,0
Fe	259,940	1,6	0,2	8,0
Mn	403,076	0,25	0,12	2,0
Mo	379,825	1,5	0,5	3,0
Ni	352,454	1,3	0,4	3,3
Pb	405,781	4,4	0,9	4,8
Pd	340,458	3,8	1,2	3,1
Pt	265,945	4,5	0,3	15
Se	196,026	70	0,7	100
Th	401,913	6,0	3,7	1,6
Tl	535,046	2,1	0,3	7
Zn	213,857	2,8	0,7	4,0

Исходя из полученных ПО, можно предположить, что спектрометр с азотной МП с ультразвуковым распылителем дает возможность проводить анализ воды по СанПиН 2.1.4.1074–01 [199]. Поскольку спектрометр с МП позволяет существенно снизить эксплуатационные расходы, создание аттестованной методики анализа воды является важной задачей, позволяющей использовать разработанное оборудование в лабораториях экологического контроля и водоканалов в Российской Федерации.

### **Определение Sb и As в водных растворах с использованием метода генерации гидридов**

Аналитический контроль токсичных элементов в питьевой и минеральной водах на следовом уровне является актуальной задачей аналитической химии, так как, даже присутствуя в окружающей среде в малых количествах, токсичные элементы (As, Hg, Sb, Se и др.) оказывают воздействие на человека, приводя к отравлениям. Использование метода создания гидридов позволяет повысить чувствительность определения элементов и снизить полученные ПО.

Генерация гидридов – это способ введения образца в газовой фазе, позволяющий определять следовые и ультраследовые количества аналита. Данный способ подходит для ограниченного числа элементов, которые могут образовывать летучие соединения – гидриды при комнатной температуре, – это As, Bi, Se, Te, Sn, Sb. В кислой среде в присутствии восстановителя, например боргидрида натрия, эти элементы образуют гидриды:  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{BiH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{SnH}_4$ . Процесс их генерации делится на следующие этапы [130]:

- 1) восстановление элемента до необходимой валентности;
- 2) химическое образование гидридов;
- 3) отделение выделенных гидридов и при необходимости предварительное концентрирование;
- 4) перенос гидридов и других газообразных продуктов в МП;
- 5) разложение гидридов с последующей атомизацией и эмиссией.

В качестве примера рассмотрим определение содержания сурьмы (Sb) и мышьяка (As) в водных растворах при использовании метода генерации гидридов.

Определение содержания Sb начинают с восстановления  $\text{Sb(V)}$  до  $\text{Sb(III)}$  1 % мас. раствором иодида калия KI при нагревании до  $80\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 мин с последующим разбавлением 1 M HCl. В качестве восстановителя использовали 1,5 % мас. раствор  $\text{NaBH}_4$ , стабилизированный 0,1 % NaOH [134]. Содержание As определяли при тех же условиях.

Для создания летучих гидридов использовали многофункциональную распылительную камеру – MSIS G8000-63003 (сокращение от англ. *Multimode Sample Introduction System*, Agilent, США).

Система MSIS (рис. 94) устанавливается на спектрометр вместо стандартной двухходовой распылительной камеры. Схема подключения системы MSIS представлена на рис. 95.

На рис. 96 и 97 показаны спектральные линии Sb 217,58 нм и As 228,81 нм при концентрации 10 мкг/л и их градуировочные графики. ПО для приведенных элементов составляют ~ 1 и 2 мкг/л соответственно и могут быть снижены путем изменения протекания химической реакции или, например, при увеличении времени реакции за счет использования большей площади реакционного конуса в генераторах гидридов других конструкций.

Существенное повышение интенсивности спектральных линий прежде всего связано с увеличением эффективности переноса аналита в МП, которая может достигать 100 %, тогда как при использовании традиционной системы ввода пробы – всего 1–1,5 % [37].

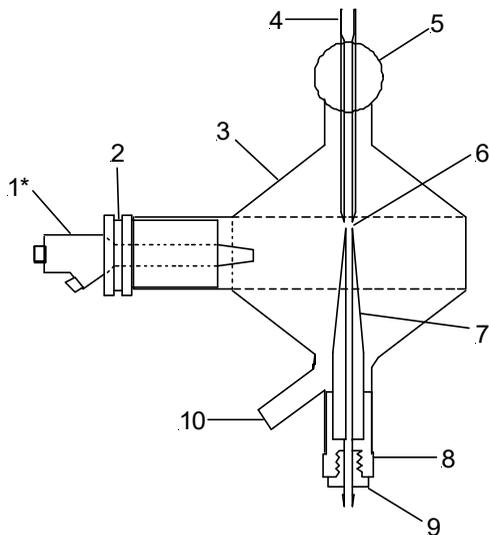


Рис. 94. Многофункциональная система ввода проб MSIS:

1 – распылитель; 2 – втулка распылителя; 3 – корпус распылительной камеры; 4 – верхняя трубка подачи реагента (восстановителя); 5 – верхний разъем (к горелке); 6 – реакционный промежуток; 7 – нижний реакционный конус; 8 – втулка реакционного конуса; 9 – переходник; 10 – дренаж

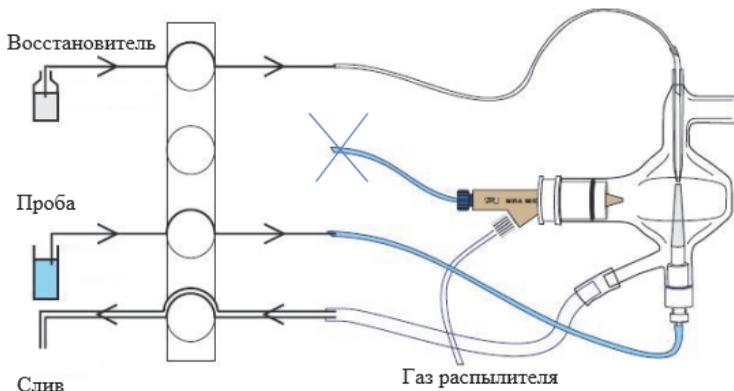


Рис. 95. Схема подключения многофункциональной распылительной камеры MSIS для получения гидридов

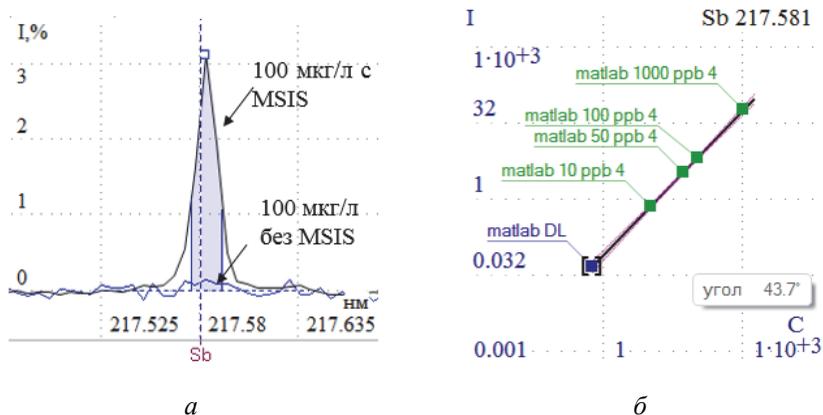


Рис. 96. Линия Sb 217,58 нм при концентрации 100 мкг/л с использованием и без MSIS (а) и градуировочный график для определения Sb в диапазоне от 10 до 1000 мкг/л (б)

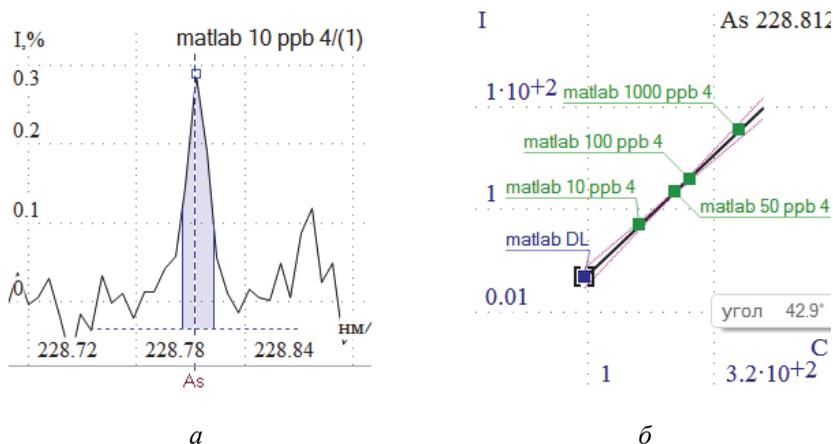


Рис. 97. Линия As 228,81 нм при концентрации 10 мкг/л (а) и градуировочный график для определения As в диапазоне 10–1000 мкг/л (б)

Вышеописанный метод позволяет решать различные задачи, например, определение содержания As и Sb в питьевой воде, обнаружение Sb, являющейся важнейшим маркером продуктов выстрела при проведении криминалистической экспертизы [203, 204], нахождение Sb в цинке [205] и др.

## 4.2. АНАЛИЗ ТОКСИЧНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Для решения задачи определения токсичных элементов в герметичный защитный химический бокс из нержавеющей стали был встроен разработанный ИВС вместе с горелкой, системой ввода пробы и перистальтическим насосом [104, 120]. Магнетрон со вспомогательными системами размещен под боксом и соединен с резонатором через волновод, герметично запаянный полимерным материалом. На рис. 98 показан внешний вид спектрального комплекса с защитным химическим боксом. Горелка установлена в специальный быстросъемный зажим типа «шаттл» (рис. 99), который движется по оптической оси резонатора и позволяет ввести и зафиксировать в нужном положении горелку в резонаторе.



Рис. 98. Внешний вид защитного химического бокса с установленным внутри ИВС с МП и спектральным прибором «Гранд»

Для получения спектров излучения плазмы применен спектральный прибор «Гранд». Ввод излучения МП в спектрометр осуществляется с помощью волоконно-оптического жгута-разветвителя через герметичное окно, установленное в боковой стенке химического бокса (рис. 100). Комплекс позволяет проводить анализ токсичных веществ практически без участия человека.

Авторы работы [37] показали, что в азотно-аргоновой ИСП при подводимой к плазме мощности 1,2 кВт концентрация электронов ниже

в  $\sim 5$  раз (около  $9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ), температура плазмы также ниже на  $\sim 1000 \text{ К}$ , чем в аргоновой плазме при той же вкладываемой мощности. Такое снижение создает благоприятные условия для определения элементов, линии которых лежат выше  $300 \text{ нм}$ , и приводит к снижению ПО на один-два порядка. Выигрыш в чувствительности особенно велик для редкоземельных элементов (РЗЭ), урана (U) и щелочных элементов. Так, ПО таких элементов, как Li, Rb, Rh и U, в азотно-аргоновой ИСП равны соответственно 0,013; 15; 0,94; 20 мкг/л, в то время как в аргоновой ИСП они равны 3,8; 1200; 44; 250 мкг/л [206].

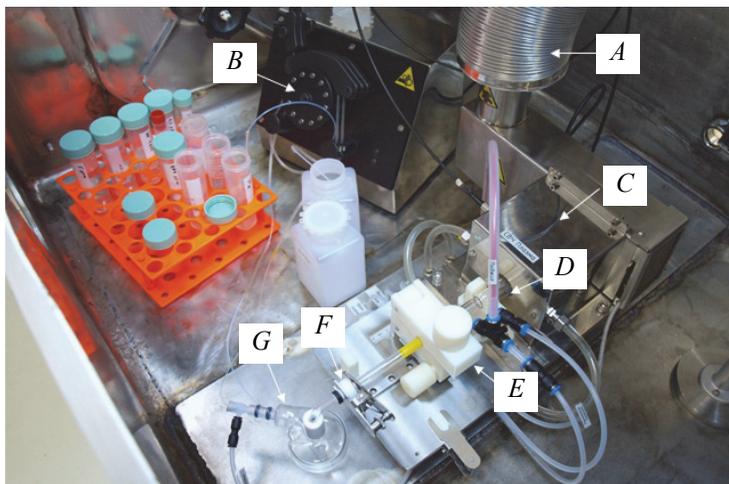


Рис. 99. Внутреннее содержимое защитного химического бокса:

*A* – вытяжка продуктов горения; *B* – трехканальный перистальтический насос; *C* – СВЧ-резонатор с защитным кожухом; *D* – плазменная горелка; *E* – быстросъемный зажим горелки; *F* – быстросъемный зажим распылительной камеры; *G* – распылитель и распылительная камера

Полученные результаты можно объяснить меньшим числом возбуждаемых спектральных линий элемента и, следовательно, более интенсивными основными линиями и меньшим уровнем фона плазмы. Поскольку температура плазмы и концентрация электронов азотно-аргоновой ИСП близки параметрам созданного ИВС с азотной МП, можно ожидать сопоставимых результатов при определении Li, Rb, Rh и РЗЭ. Безусловно, это предположение нуждается в экспериментальной проверке.

Одним из применений разработанного комплекса с защитным химическим боксом является определение примесных и основных элементов

радиоактивных материалов, содержащих такие элементы, как U, Pt, Am и др. Известно, что группа РЗЭ и трансурановых элементов содержит большое число спектральных линий, которые существенно затрудняют анализ примесей в таких материалах.

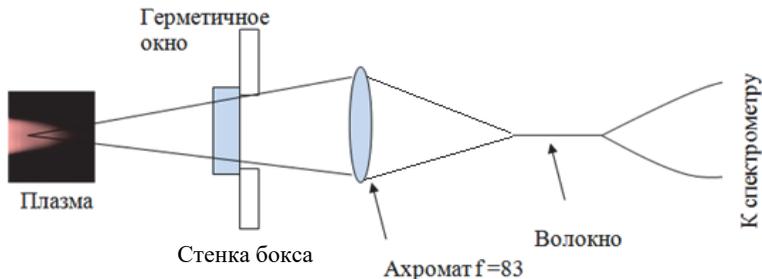


Рис. 100. Схема освещения спектрометра «Гранд-2»

В работе [207] были изучены спектральные и матричные влияния урана (U) и других макрокомпонентов на определение содержания РЗЭ с использованием метода ИСП-АЭС. Пределы обнаружения РЗЭ в урановой матрице в среднем составляют около 0,01 мг/л. Наложение спектра урана (100 мг/л) на спектр раствора МЭС-РЗЭ с содержанием элементов 0,4 мг/л на примере европия (Eu) и самария (Sm) (рис. 101) показывает, что ПО ограничены спектральными наложениями. По предварительным оценкам, ПО редкоземельных элементов в урановой матрице составляют около 1–30 мкг/л, что соответствует спектрометрам с ИСП.

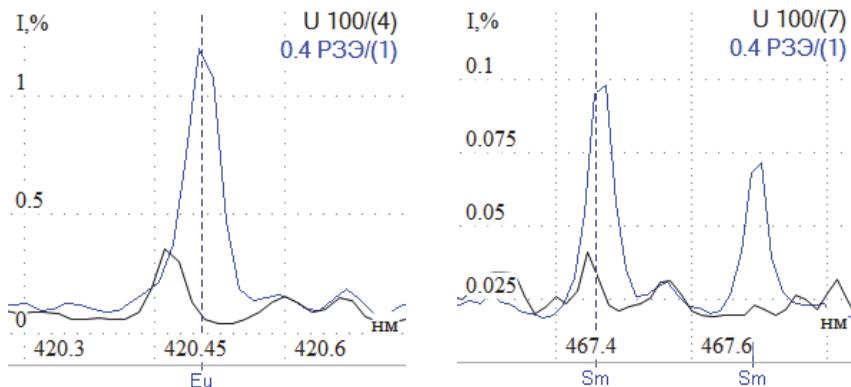


Рис. 101. Спектральные линии Eu и Sm (0,4 мг/л) с наложением спектра U (100 мг/л), зарегистрированные на спектральном приборе «Гранд»

На рис. 102 показан обзорный спектр  $U$  в области 190–780 нм с вычтенным молекулярным фоном МП.

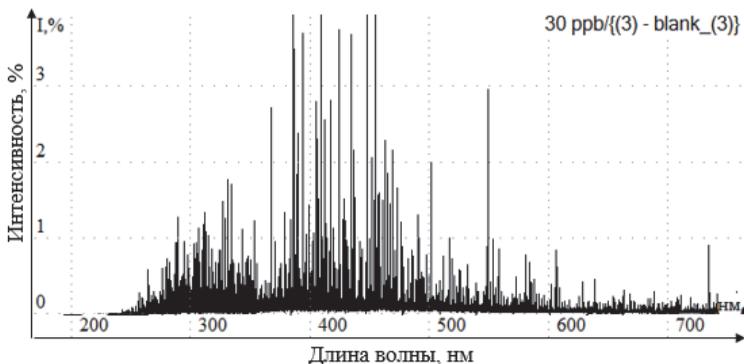


Рис. 102. Обзорный спектр  $U$  в области 190–780 нм, зарегистрированный на спектрометре «Гранд-2» с защитным химическим боксом

Определение остаточного содержания  $U$  в растворе после его экстракции также является актуальной задачей. На рис. 103 приведен градуировочный график  $U$  393,20 нм в диапазоне от 50 мкг/л до 2 г/л.

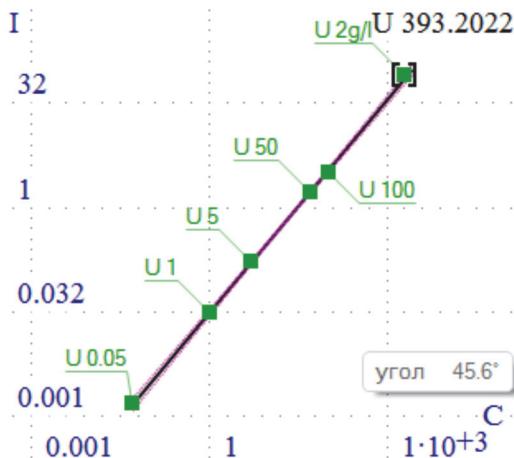


Рис. 103. Градуировочный график  $U$  393,20 нм в диапазоне от 50 мкг/л до 100 мг/л, зарегистрированный на спектральном приборе «Гранд»

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с азотной микроволновой плазмой проведены определения стабильных изотопов, имитирующих

продукты деления и примесные элементы, в растворах-имитаторах отработавшего ядерного топлива в присутствии U, Pu, Np, Tc, Am, Cm, Pm [208]. Предложенный метод позволяет проводить прямое определение продуктов деления и примесных элементов Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, W, Fe, Ni, Al, V, Ga, Co, Mn, Cu, Pb, Sb, Sn, Ba, Mo, Zr, Rb, Rh, Pd, Ru, Ag, Tc, Cd, Ta, B, Cs в исследованном диапазоне концентраций с постоянным содержанием U и Pu, не проводя очистку от них. Следует учитывать, что при изменении содержания U и Pu в анализируемой пробе необходимо проводить градуировку спектрометра.

При использовании градуировки спектрометра, построенной на растворах с такими же концентрациями U и Pu, как и в анализируемых пробах, не наблюдалось негативного влияния актиноидов на определение содержания Tc, Al, Cd, Fe, Mn, B, V, Ga, Co, Cu, Ni, Sn, Rb, Pb, Sb, Ba, Ag, W, Mo, Ta, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Pd, Rh, Ru, Cs с концентрацией каждого элемента не менее  $10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup>.

### 4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ

Определение содержания драгоценных металлов (Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Ag) в удаленных лабораториях на местах взятия проб, куда может быть затруднена или недоступна доставка аргона или горючих газов для пламенной ААС, является важной перспективной задачей для метода МП-АЭС, поскольку для его реализации требуется лишь электроэнергия, а получение плазмообразующего газа осуществляется на месте с помощью генератора азота.

Целью проведения этого эксперимента являлось определение содержания Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Ag, а также Fe, Ni, Cu методом АЭС с МП в различных технологических пробах.

Используемые в экспериментах параметры источника возбуждения и спектрометра приведены в табл. 16.

#### Пробы

Для градуировки спектрометра использовали *образцы сравнения* (ОС), приготовленные из одноэлементных растворов металлов Au, Ir, Pt, Rh, Ru с содержанием от 0,5 до 50 мкг/г ( $C_{OC} = 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 25; 50$  мкг/г). Определение содержания Fe, Ni, Cu проводили с помощью ОС

«ZV» ( $C_{[Fe]} = 200$  мкг/мл;  $C_{[Ni]} = 500$  мкг/мл;  $C_{[Cu]} = 500$  мкг/мл); Ag – с помощью ОС «Ag 25Y» ( $C_{[Ag]} = 25$  мкг/мл); Cr – с помощью ОС «Cr 100Y» ( $C_{[Cr]} = 100$  мкг/мл). В качестве холостой пробы использовали 2 % раствор  $H_2NO_3$ , в качестве внутреннего стандарта – раствор Sc ( $C = 5$  мкг/мл), подаваемый по отдельному каналу перистальтического насоса на вход распылителя через тройник.

Таблица 16

**Рабочие параметры спектрометра «Гранд-СВЧ» с источником МП**

Параметр	Значение
Мощность микроволновой плазмы, Вт	1500
Расход азота, л/мин:	
– внешний поток	10,5
– промежуточный поток	0,4
– распылительный поток (Ar)	0,55
Азот	Генератор азота, 99,5 %
Скорость подачи пробы, мл/мин	1,5
Скорость вращения перистальтического насоса во время анализа, об/мин	15
Скорость вращения перистальтического насоса во время промывки, об/мин	80
Время стабилизации плазмы, с	10
Время промывки пробы, с	10
Время забора пробы, с	15
Положение обзора плазмы	–2 мм, аксиальный
Базовая экспозиция детектора, мс	100
Время интегрирования/измерения одной параллельной, с	5
Число параллельных измерений	3

Для проверки воспроизводимости результатов анализа использовали ОС «STD 1\*», а для проверки правильности – реальную пробу «216-7», концентрацию элементов в которой определили заранее на спектрометре с ИСП.

## Результаты анализа

Для устранения матричных влияний в реальных пробах на аналитический сигнал в работе использовали внутренний стандарт Sc. На рис. 104 представлена зависимость нормализованной интенсивности трех линий Sc с различными энергиями возбуждения в зависимости от подаваемых в плазму проб с отличающимся матричным составом.

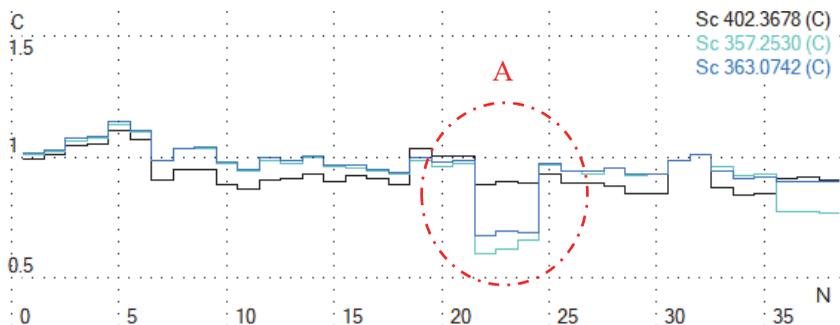


Рис. 104. Зависимость нормализованной интенсивности линий Sc(II) 363,07, Sc(II) 358,253 и Sc(I) 402,367 нм с различными энергиями возбуждения в зависимости от подаваемой в плазму пробы (N)

Из рис. 104 видно, что наибольшее изменение интенсивности спектральных линий Sc наблюдается для линий Sc(II) 363,07 и Sc(II) 358,253 нм при введении в плазму пробы «ZV» (область A на рис. 103), содержащей большое количество Cu и Ni. Для атомной линии Sc(II) 402,367 нм влияние этих элементов не наблюдается, что свидетельствует о практически полном отсутствии воздействия матрицы на эту линию и линии со схожими значениями энергии возбуждения.

При построении градуировочных графиков элементов для каждой линии аналита были экспериментально подобраны линии сравнения Sc (рис. 105) исходя из результатов правильности определения концентраций в реальной пробе «216-7».

Градуировочные графики Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru представлены на рис. 106. Для Ag, Fe, Ni и Cu градуировочные графики строили в линейных координатах по двум точкам – 0 и  $C_{[OC]}$ .

Воспроизводимость результатов анализа определяли путем повторного измерения ОС «STD 1\*» через 60 мин после первого измерения (табл. 17). Из полученных результатов видно, что спустя 60 мин после измерения ОС и проб стабильность результатов анализа не превышает 10 %.

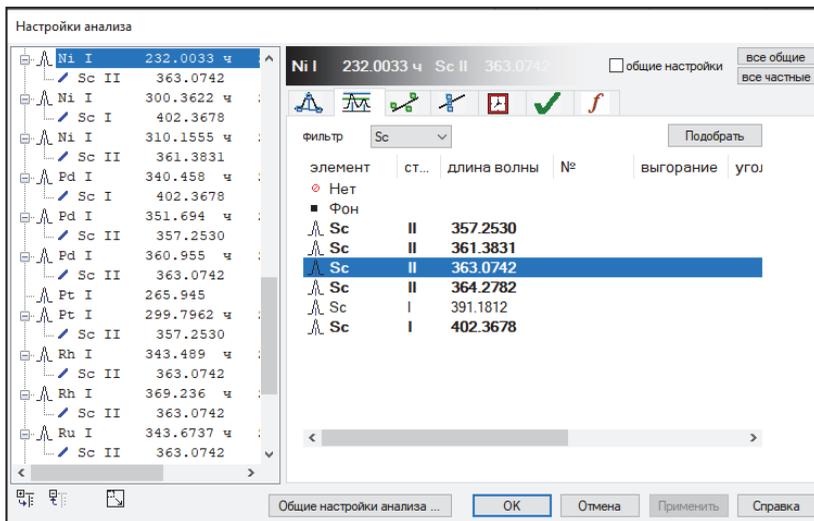


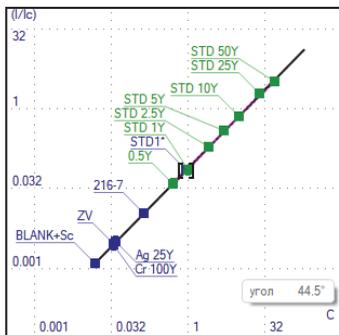
Рис. 105. Используемые линии внутреннего стандарта Sc для построения градуировочных графиков

Таблица 17

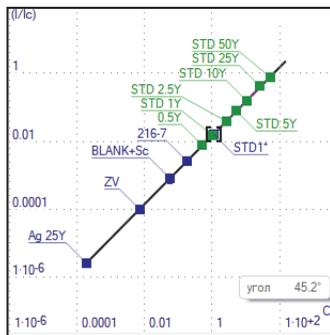
### Результаты анализа ОС «STD 1\*» для проверки воспроизводимости

Элемент	Найдено, мкг/г	Правильность, %
Au(I) 242,795	0,915	91,5
Au(I) 267,595	1,07	107
Pt(I) 265,945	1,02	102
Pt(I) 299,796	1,03	103
Pd(I) 340,458	1,11	111
Pd(I) 351,694	1,07	107
Rh(I) 343,489	1,07	107
Rh(I) 369,236	1,09	109
Ru(I) 343,673	1,09	109
Ru(I) 349,894	1,06	106
Ir(I) 263,971	0,985	98,5
Ir(I) 322,078	1,03	103

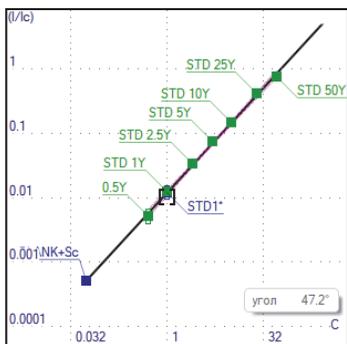
*Примечание.* Правильность рассчитана по формуле  $100 \cdot C_{\text{изм}} / C_{\text{ат}}$ , где  $C_{\text{изм}}$  – измеренное значение концентрации;  $C_{\text{ат}}$  – аттестованное значение концентрации.



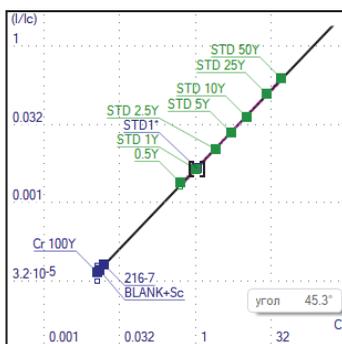
Au(I) 242,795



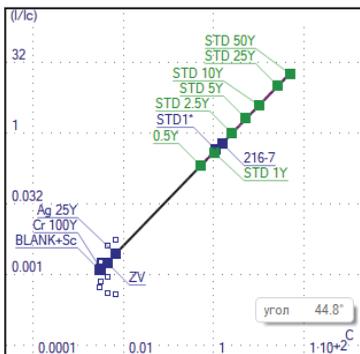
Au(I) 267,595



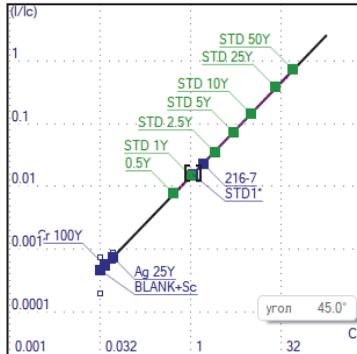
Ir(I) 263,971



Ir(I) 322,078

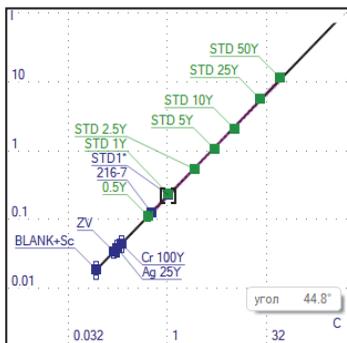


Pd(I) 340,458

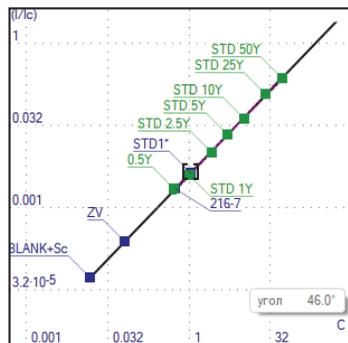


Pd(I) 351,694

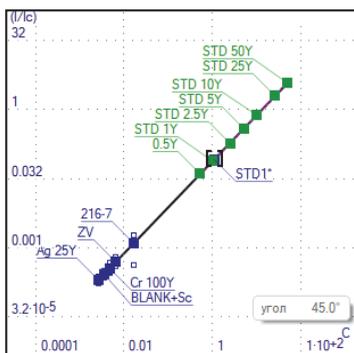
Рис. 106. Градуировочные графики драгоценных металлов  
(окончание см. с. 155)



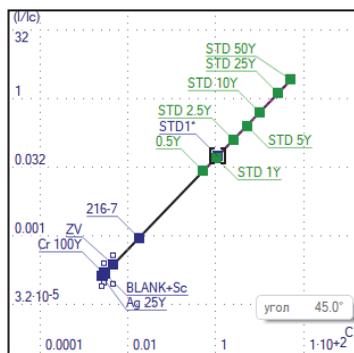
Pt(I) 265,945



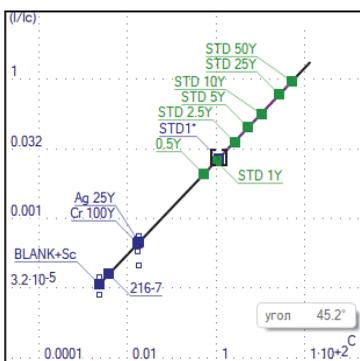
Pt(I) 299,796



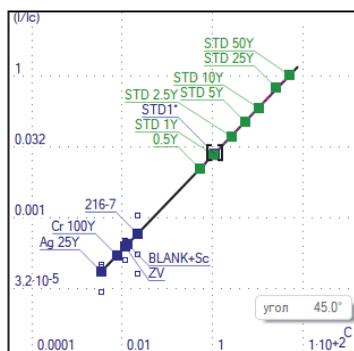
Rh(I) 343,489



Rh(I) 369,236



Ru(I) 343,673



Ru(I) 349,894

Правильность полученных результатов определялась путем сравнения концентраций элементов пробы «216-7» с аттестованными значениями методом ИСП-АЭС (табл. 18).

Таблица 18

#### Результаты анализа пробы «216-7»

Элемент	Аттестовано, мкг/г	Найдено, мкг/г	Правильность, %
Au(I) 242,795	0,137	0,137	100
Au(I) 267,595	0,172	0,168	98
Pt(I) 265,945	0,497	0,563	113
Pt(I) 299,796	0,500	0,545	109
Pd(I) 340,458	1,509	1,53	101
Pd(I) 351,694	1,500	1,58	105
Ag(I) 328,068	0,409	0,517	126
Ag(I) 338,259	0,417	0,488	117
Fe(II) 259,940	16,362	15,7	96
Cu(I) 324,751	185,018	189	102
Ni(II) 232,003	178,886	179	100
Cr(II) 283,563	0,282	0,292	104

Из полученных результатов видно, что ПО для Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Ag составляют около 0,01 мкг/г, а значение правильности результатов анализа не превышает 10 %.

#### 4.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Na, Ca, K, Li В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Оперативное определение массовой концентрации щелочных и щелочно-земельных металлов в воде различного происхождения является актуальной задачей для контроля различных технологических процессов и мониторинга состояния окружающей среды. Для решения таких задач можно применять спектрометры низкого разрешения и отдельный источник возбуждения МП, а для образования плазмы использовать очищенный воздух от компрессора.

В этом эксперименте проводили определение Ca, Na, K в технологическом растворе Li с концентрацией 10 г/л (1 %). В качестве спектрометра использовали «Колибри-2» с диапазоном 373–962 нм и обратной линейной дисперсией 21 нм/мм. Общая компоновка источника возбуждения и спектрометра «Колибри-2» приведена на рис. 107.

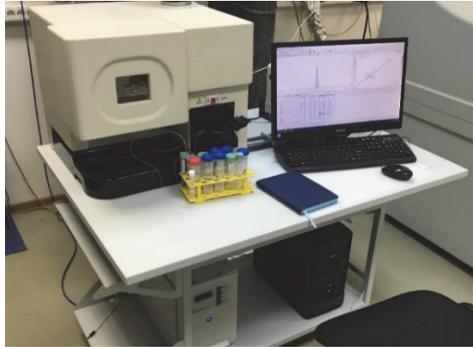


Рис. 107. Внешний вид комплекса с источником МП и спектрометром «Колибри-2»

### Пробы

Для градуировки спектрометра использовали ОС МЭС-1 с содержанием Ca, Na, K от 0,4 до 25 мг/л. Для определения содержания этих элементов готовили ОС с концентрацией основы Li 10 г/л. В качестве контрольного опыта использовали раствор Li 10 г/л без примесей. Образец № 501 с исходной концентрацией Li 50 г/л разбавляли до концентрации 10 г/л для количественного определения примесей и учета матричного влияния основы. Измерение спектров проводили при указанных в табл. 19 параметрах.

Таблица 19

#### Параметры измерения спектров для определения Ca, Na, K в растворе Li 1 %

Параметр	Значение
Мощность плазмы, Вт	1500
Расход воздуха, л/мин:	
– внешний поток	10,5
– промежуточный поток	0,65
– распылительный поток	0,7
Скорость подачи пробы, мл/мин	1,5
Время стабилизации плазмы, с	10
Время промывки пробы, с	30
Время забора пробы, с	15
Положение обзора плазмы	0 положение, аксиальный
Базовая экспозиция детектора, мс	3

## Результаты анализа

Использование спектрометра низкого разрешения требует применения фильтра второго порядка для отсеечения излучения коротковолновой области спектра и наложения его на длинноволновую.

Спектр воздушной МП (рис. 108) с введенным раствором Li 10 г/л в области 373–962 нм показан на рис. 109. Градуировочные графики Ca, Na, K, Li представлены на рис. 110. Градуировочный график Li построен по ОС МЭС-1. Видно, что полученные ПО элементов составляют около 0,1–5 мкг/л.

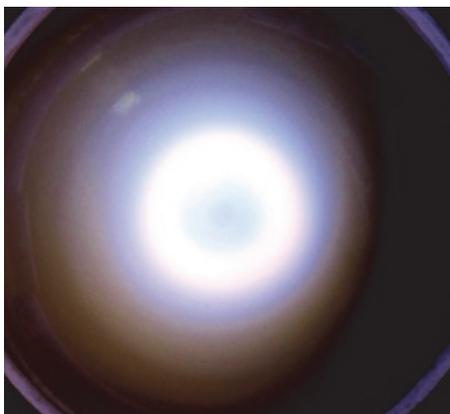


Рис. 108. Вид воздушной МП

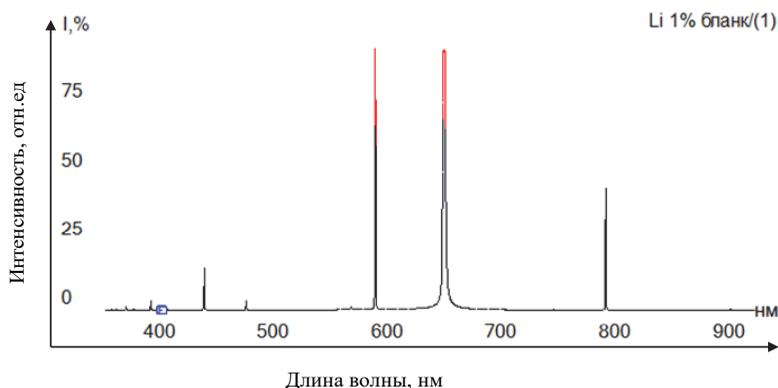
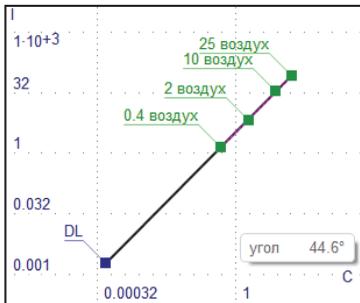
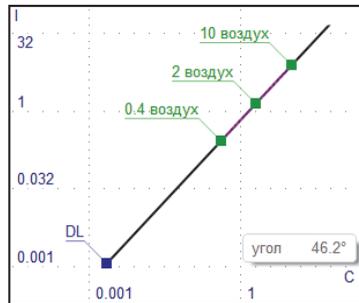


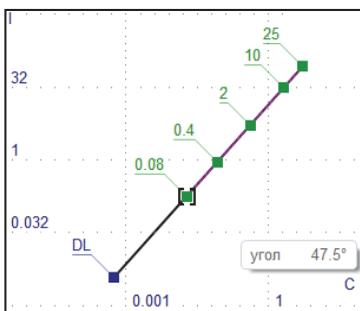
Рис. 109. Спектр воздушной МП с введенным раствором Li 10 г/л, зарегистрированный спектрометром «Колибри-2» в области 400–800 нм с использованием фильтра второго порядка



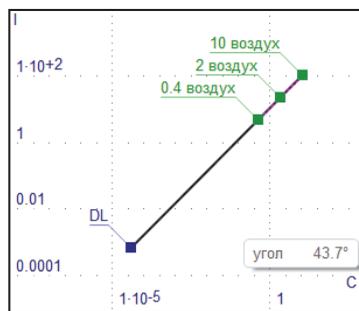
Ca 422,67



K 766,49



Li 670,79



Na 588,99

Рис. 110. Градирировочные графики для спектральных линий Ca, K, Li, Na

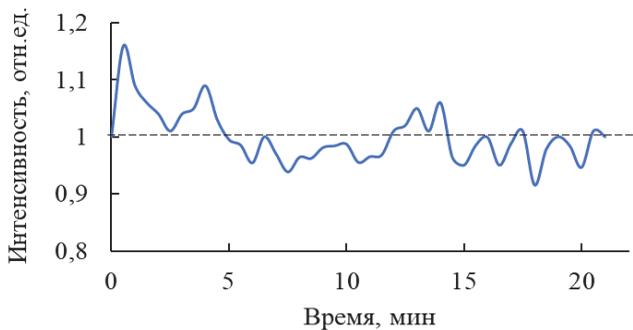


Рис. 111. Зависимость интенсивности линии Li 379,47 нм от времени измерения спектра пробы с концентрацией Li 50 г/л

На рис. 111 приведена зависимость интенсивности линии Li 379,47 нм от времени измерения спектра пробы с концентрацией Li 50 г/л (5 %). Полученная воздушная МП устойчива к введению в нее концентрированных растворов Li и сохраняет свою форму и стабильность при введении в нее растворов Li с концентрацией вплоть до 10 %.

#### 4.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗНОСА В МОТОРНЫХ МАСЛАХ

Известно, что рабочие свойства масла определяются добавлением в него некоторых элементов Периодической системы. Свойства масла с течением времени могут существенно меняться из-за воздействия на него как высоких, так и крайне низких давлений и температур. Для обеспечения бесперебойной и продолжительной работы оборудования необходимо периодически проводить анализ различных показателей масла, в частности анализ содержания металлов износа.

Существует два метода анализа металлов износа: метод электрической дуги с вращающимся графитовым диском и метод индуктивно связанной плазмы. Авторами этой монографии предложено использовать разработанный источник микроволновой азотной плазмы для анализа металлов износа в соответствии с методикой ASTM D5185-09, адаптировав параметры плазмы и выбор аналитических линий, оптимальных для азотной МП.

#### Пробы

Для градуировки спектрометра использованы образцы сравнения ГСО СМН-ПА с концентрацией элементов (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Sn, V, Zn) 0, 10, 100 мг/кг. Для проверки правильности в качестве проверочной пробы использовали ОС с концентрацией 100 мг/кг, разбавленный базовым маслом (0 мг/кг) в 2 раза до концентрации 50 мг/кг. Измерение спектров проводили при указанных в табл. 20 параметрах.

#### Результаты

Для снижения интенсивности молекулярных спектральных полос углеродсодержащих молекул использовали технологию добавления в промежуточный поток горелки воздуха, которая включена в набор базовых функций спектрометра.

Т а б л и ц а 20

### Параметры для измерения спектров органических растворов

Параметр	Значение
Мощность плазмы, Вт	1500
Расход азота, л/мин:	
– внешний поток	12
– промежуточный поток	1 (воздух)
– распылительный поток	0,5
Чистота азота	99,6 %
Скорость подачи пробы, мл/мин	1,5
Время стабилизации плазмы, с	10
Время промывки пробы, с	30
Время забора пробы, с	15
Положение обзора плазмы	0 положение, аксиальный
Базовая экспозиция детектора, мс	100
Материал трубок насоса	Solvent Flex

Обзорный спектр излучения МП с введенным воздухом и без него в области 190–780 нм представлен на рис. 112. В спектре присутствуют полосы излучения молекул  $C_2$ , CN, CH, NO, OH, а также линии атома С. Введение в промежуточный поток 1 л/мин воздуха приводит к снижению интенсивности молекулярных полос более чем в 10 раз.

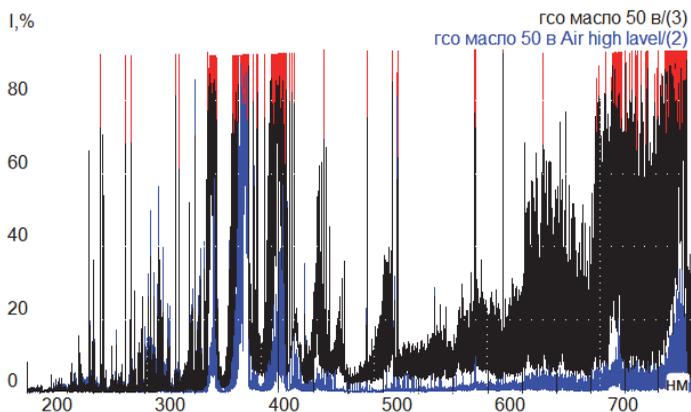
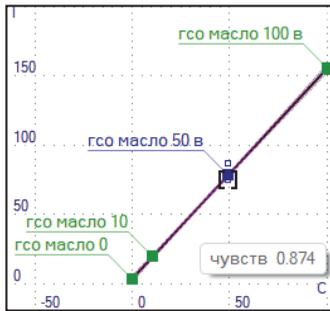
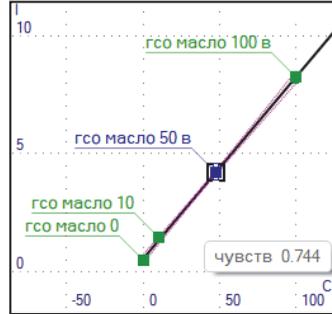


Рис. 112. Спектр излучения азотной МП с подаваемым в нее ОС (50 мг/кг) без (черным цветом) и с (синим цветом) введением в промежуточный поток горелки воздуха

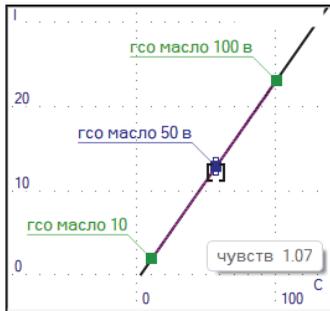
Градуировочные графики (рис. 113) строили в линейных координатах ( $I, C$ ).



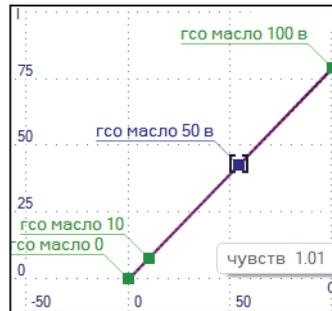
а



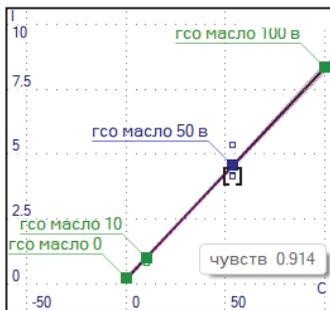
б



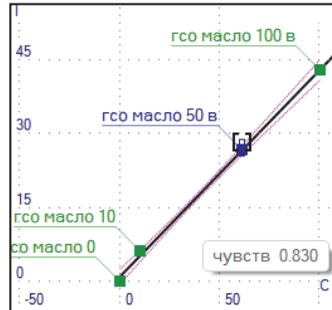
в



г



д



е

Рис. 113. Градуировочные графики Al 309,27 (а), Ba 233,52 (б), Ca 317,93 (в), Cr 283,56 (г), Cu 218,17 (д), Fe 228,20 (е) с контрольными образцами

Т а б л и ц а 21

**Результаты анализа проверочного образца**

Элемент	C по ASTM D5185-09, мг/кг	Найдено, мг/кг	Правильность, %
Al	6–40	48,9	98
Ba	0,5–4	47,5	95
B	4–30	–	–
Ca	40–9000	56,7	113
Cr	1–40	54,3	109
Cu	2–160	53,7	107
Fe	2–140	58,7	117
Pb	10–160	50,0	100
Mg	5–1700	54,6	109
Mn	5–700	53,7	107
Mo	2–200	50,8	102
Ni	5–40	56,0	112
P	10–1000	–	–
K	40–1200	–	–
Si	8–50	55,3	111
Ag	0,5–50	47,4	
Na	7–70	–	–
S	900–6000	–	–
Sn	10–40	53,1	106
Ti	5–40	–	–
V	1–50	49,2	98
Zn	60–1600	103	103

На основании полученных значений концентраций элементов контрольного образца (табл. 21) можно сделать вывод о правильности результатов анализа и возможности решения задачи анализа моторных масел. Правильность анализа контрольного образца приближается к 100 %.

#### 4.6. АТТЕСТОВАННЫЕ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ МЕТОДОМ МП-АЭС

В настоящий момент доступны следующие аттестованные методики измерения массовой доли элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой генерацией плазмы, внесенные в государственную систему «Аршин» [<https://fgis.gost.ru>] (табл. 22).

Т а б л и ц а 22

##### Аттестованные методики измерений при использовании спектрометров с МП

Элементы	Наименование методики	Диапазон измерений массовой доли элемента
Mo, Si, Cu, As, P	НДП № 11х-2020. Ферромолибден. Определение массовых долей молибдена, кремния, меди, мышьяка. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой. Определение массовой доли фосфора. Фотометрический метод	–
Mo, Al, Si, Fe, Cu, Co, W, As, P, Bi, Sb, Sn, Zn Pb, Cd, Ni	НДП № 9х-2019. Лигатура молибденхромовая. Определение массовых долей молибдена, алюминия, кремния, железа, меди, кобальта, вольфрама, фосфора, мышьяка, висмута, сурьмы, цинка, свинца, олова, кадмия, никеля. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой	Mo (от 40 до 80); Al (от 1 до 5); Si (от 0,1 до 1); Fe (от 0,1 до 2); Cu (от 0,01 до 0,2); Co (от 0,01 до 0,2); W (от 0,02 до 2); As (от 0,001 до 0,005); P (от 0,005 до 0,01); Bi (от 0,00007 до 0,001); Sb, Sn, Zn (от 0,0005 до 0,005); Pb (от 0,0003 до 0,001); Cd (от 0,00005 до 0,0005); Ni (от 0,02 до 0,1). С, %

Продолжение табл. 22

Элементы	Наименование методики	Диапазон измерений массовой доли элемента
W, Al, Si, Fe, Cu, Co, Mo, P, As, Bi, Sb, Zn, Pb, Sn, Cd	НДП № 7х-2019. Лигатура вольфрам-хромовая. Определение массовых долей вольфрама, алюминия, кремния, железа, меди, кобальта, молибдена, фосфора, мышьяка, висмута, сурьмы, цинка, свинца, олова, кадмия. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой	W (от 20 до 90); Al (от 1 до 5); Si (от 0,05 до 0,5); Fe (от 0,2 до 2); Cu (от 0,01 до 0,1); Co (от 0,02 до 0,2); Mo (от 0,005 до 2); P (от 0,005 до 0,01); As (от 0,002 до 0,005); Bi (от 0,00007 до 0,001); Pb (от 0,0005 до 0,001); Sn, Sb, Zn (от 0,0005 до 0,005); Cd (от 0,00005 до 0,0005). С, %
Al, Fe, K, Ca, Li, Mg, Sr, Mn, Na, Ni, Cu, Zn, Ba, Cd, Co, Pb, Cr, V, Ag	Методика измерений массовой концентрации металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой в питьевой воде, природной (поверхностной и подземной) воде и воде для фармацевтического производства	От 0,05 до 50 мг/дм <sup>3</sup>
Au, Pt, Pd	МИ Agilent/243-09-2018. Методика измерений массовой доли Au, Pt, Pd в горных породах, рудах и продуктах их переработки методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой с предварительным пробирным концентрированием (коллектированием) в серебряный королек	От 0,1 до 100 г/т

Продолжение табл. 22

Элементы	Наименование методики	Диапазон измерений массовой доли элемента
Fe, Mn, Co, Cu, Zn, Cr, Ni	Методика измерений массовой доли металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой в пробах почв и грунтов	Fe (от 5 до 30000); Mn (от 5 до 5000); Co (от 1 до 100); Cu, Zn (от 100 до 1000); Cr, Ni (от 1 до 1000). С, мг/кг
Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Ti, V, Zn, W, SiO <sub>2</sub>	МИ Agilent/243-08-2018. Методика измерений массовой доли элементов в горных породах, рудах и продуктах их переработки методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой	Приблизительно от 0,0001 до 50 %
Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Ti, V, Zn, W, SiO <sub>2</sub>	МИ Agilent/243-08-2018. Методика измерений массовой доли элементов в горных породах, рудах и продуктах их переработки методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой	Ag (от 0,0001 до 0,5); Al (от 0,05 до 50); As (от 0,001 до 10); Ba (от 0,0005 до 5); Bi (от 0,001 до 10); Ca (от 0,02 до 50); Cd (от 0,0001 до 10); Co (от 0,0005 до 5); Cr (от 0,001 до 10); Cu (от 0,005 до 20); Fe (от 0,02 до 50); Mg (от 0,01 до 60); Mn (от 0,001 до 10); Mo (от 0,001 до 5); Ni (от 0,002 до 10); Pb (от 0,001 до 10); Sb (от 0,001 до 1); Sc (от 0,0002 до 0,2); Se (от 0,001 до 1); Sn (от 0,001 до 1); Sr (от 0,0005 до 0,5); Te (от 0,001 до 1);

Окончание табл. 22

Элементы	Наименование методики	Диапазон измерений массовой доли элемента
		Ti (от 0,001 до 1); V (от 0,0005 до 5); Zn (от 0,001 до 20); W(от 0,001 до 5); SiO <sub>2</sub> (от 0,5 до 70). С, %
P, K, Ca, Na, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Sn, Cd, Pb, Mn	ЕСА-МИ-4-02-01-17. Методика измерений массовой доли микро- и макроэлементов в продуктах питания и продовольственном сырье животного и биотехнологического происхождения методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой генерацией плазмы	P (от 100 до 5000); K, Ca, Na (от 100 до 10000); Mg (от 50 до 1000); Fe (от 1 до 200); Cu (от 0,3 до 50); Zn (от 2,5 до 200); Cr (от 0,1 до 1); Sn (от 50 до 500); Cd (от 0,1 до 2); Pb (от 0,1 до 10); Mn (от 0,04 до 10). С, мг/кг

#### 4.7. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МП-АЭС ПРИ АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В табл. 23 приводятся сведения о системах ввода проб и основных особенностях их подготовки, а также указана литература, посвященная использованию метода МП-АЭС при анализе различных объектов окружающей среды. В отдельные столбцы для удобства поиска вынесены анализируемые элементы и достигаемые пределы обнаружения.

Как видно из табл. 23, метод МП-АЭС в настоящее время охватывает все большее число самых разнообразных объектов анализа. Простота и низкая стоимость эксплуатации оборудования делают его привлекательным как для решения рутинных задач аналитических лабораторий, так и для проведения новых исследований.

**Применение метода МП-АЭС при анализе объектов  
окружающей среды**

Элемент	Матрица	Система введения проб	ПО	Примечание	Ссылки
Ca, K, Mg, Na	Биодизельное топливо	Двухпроходная циклонная распылительная камера и пневматический распылитель OneNeb	2 мкг/г Ca, 0,2 мкг/г для всех остальных аналитов	Образцы сравнения готовили в 1% HNO <sub>3</sub> и 1-пропанол; в плазму вводился воздух; эмиссионные сигналы от молекулярных частиц использовали в качестве внутреннего стандарта для минимизации матричного воздействия на сигналы аналитов. Повышение точности наблюдалось при использовании отношений сигналов Mg/ОН и Na/ОН в качестве внутреннего стандарта	[209]
Si	Дизель и биодизель	Двухпроходная циклонная распылительная камера и пневматический распылитель	5–20 мкг/л	Использовалось разбавление пробы 90 % этанолом (9 мл этанола + 1 мл образца). Градуировка проводилась с использованием водных стандартов	[200]
Cr, Ni, Pb, V	Бензин и этанол	Двухпроходная циклонная распылительная камера и пневматический распылитель	0,3–60 мкг/л, 4–1700 мкг/кг для всех аналитов	Этанол разбавляли в 10 раз 1 % HNO <sub>3</sub> , бензиновые микроэмульсии были приготовлены путем добавления к 0,5 мл образца 0,5 мл 20 % HNO <sub>3</sub> и 0,5 мл Triton X-100. Затем ОС доводили по объему до 10 мл с помощью <i>n</i> -пропанола). В плазму вводили воздух (1 л/мин)	[211]

Продолжение табл. 23

Элемент	Матрица	Система введения проб	ПО	Примечание	Ссылки
Cd, Cr, Cu, Ni, Pb	Сивушное масло	Двухпроходная циклонная распылительная камера и пневматический распылитель OneNeb	30; 9; 10; 7 и 40 мкг/л	Матричных эффектов не наблюдалось для градуировки с растворами, содержащими 1-пропанола, даже при анализе неразбавленного образца. Для уменьшения молекулярных интерференций в горелку вводили воздух (0,5 или 1 л/мин)	[212]
Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn	Смазочное масло	Двухпроходная циклонная распылительная камера и пневматический распылитель OneNeb	От 0,46 до 2,09 мкг/г	Готовили эмульсию образца (0,5 г образца в 2 % ксилола, 9,5 % Triton X-114 и 88,5 % H <sub>2</sub> O до объема 10 мл). В плазму вводился воздух. Калибровка проводилась с использованием водных стандартов, которые также были приготовлены в виде эмульсии	[213]
Fe, V, Ni, Ca, Na, K	Сырая нефть с API 7–38°	Двухпроходная циклонная распылительная камера и пневматический распылитель MicroMist	0,09; 0,04; 0,03; 0,03; 0,72; 0,62 мкг/кг	Образцы разбавляли <i>o</i> -ксилолом. ОС для калибровки получали из Conostan с добавлением Sc в качестве внутреннего стандарта. В плазму вводился слабый поток воздуха	[214]
Al, B, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Zn	Уксус	Двухпроходная циклонная распылительная камера и пневматический распылитель MicroMist	0,62; 7,67; 4,55; 0,52; 1,22; 5,72; 1,32; 0,35; 2,42; 26 мкг/л	Образцы разбавляли в соотношении 1 : 1 2 % уксусной кислотой. Все определения были выполнены с использованием водных ОС	[215]
Fe, Zn, Cu, Mn	Говядина, корм для животных, жидкие	Циклонная распылительная камера и пневматический распылитель	4.1; 2,3; 2,2; 1,5 мкг/л	Образцы растворяли HNO <sub>3</sub> с помощью системы микроволнового разложения.	[216]

Продолжение табл. 23

Элемент	Матрица	Система введения проб	ПО	Примечание	Ссылки
	и минеральные удобрения			Образцы удобрений были приготовлены с использованием HCl	
Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Минерал (бриолит, гранит, боксит, сиенит и луврит)	Нет информации	2; 2; 20; 40; 50; 80; 80; 2; 20; 20; 2; 10; 30; 10; 1; 2 мкг/л	Образцы разлагали щелочным сплавлением (0,5 г образца + 0,5 г LiBO <sub>2</sub> и LiBr) с последующим осаждением полиэтиленгликолем, центрифугированием и анализом десятикратно разбавленной (4 % HNO <sub>3</sub> ) надосадочной жидкости; калибровка проводилась по водным стандартам с внутренним стандартом – Ва	[217]
Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Pb, Ti, Zn	Детские каши	Двухпроходная циклонная распылительная камера и пневматический распылитель OneNeb и система генерации гидридов (MSIS)	0,158; 0,001; 0,025; 0,027; 0,012; 0,083; 0,032; 0,041 мкг/г	ОС готовили из многоэлементного стандартного раствора, содержащего 100 мг/л каждого аналита. Для образования гидридов использовался раствор NaBH <sub>4</sub> 40,5 % в 0,5 % NaOH. Применялись следующие реагенты: CaCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , NaOH, KCl, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , MgCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> и NaCl; NaHCO <sub>3</sub> и HCl, альфа-амилаза, пепсин, желчь и панкреатин. Для оценки точности метода использовались сертифицированные эталонные материалы (CRM): рисовая мука (NIST 1568a) и детская смесь (NIST 1846)	[218]

Продолжение табл. 23

Элемент	Матрица	Система введения проб	ПО	Примечание	Ссылки
As	Вино (белое, розовое, красное, портвейн, игристое)	Система генерации гидридов (MSIS)	0,38 мкг/л	Линейный градуировочный график был получен путем измерения сигнала As с длиной волны 188,979 нм. Для As 193,695 нм линейный отклик в диапазоне калибровки (от 0 до 100 мкг/л) не наблюдался, особенно в нижней части диапазона. Образцы вина разбавляли 10 % HCl в соотношении 1 : 3,3. В ОС добавляли 10 % HCl и 5 % этанол. 1,2 % NaBH <sub>4</sub> (в 1,0 % растворе NaOH) был использован в качестве восстановителя	[219]
Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb	Кожа и мех	Система генерации гидридов (MSIS) с пневматическим распылителем; Hg была определена с использованием метода холодного пара	0,6; 1,0; 0,9; 1,0; 2,0; 1,4; 5,0 мкг/г	Образцы подвергали кислотному разложению (HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) с помощью микроволновой системы разложения. Калибровочные растворы готовили в 5 % HNO <sub>3</sub> . Небольшая разница в значениях LOD позволяет предположить, что производительность МП OES была сопоставима с производительностью ICP OES. В качестве восстановителя использовали 2 % NaBH <sub>4</sub> (в 1,0 % NaOH)	[220]
Hg	Неорганические удобрения	Система создания холодного пара (MSIS)	0,3 мкг/л	В образец навеской 150 мг вводили 4 мл 3,6 М HCl, затем проводили обработку	

Продолжение табл. 23

Элемент	Матрица	Система введения проб	ПО	Примечание	Ссылки
				ультразвуком, довели до 10 мл водой с последующим центрифугированием. Аликвоты анализировали с использованием 10 % SnCl <sub>2</sub> и 10 М HCl в качестве восстановителей	[221]
Hg	Мышцы атлантического лосося	Система создания холодного пара (MSIS)	0,02 мкг/г	Образцы подвергали кислотному разложению (HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) с помощью микроволновой системы разложения. Перед анализом Hg стабилизировали с помощью 1 % мас./об тиомочевины (реакция в течение 30 мин). ОС содержали ~ 2,8 М HNO <sub>3</sub> и 1 % тиомочевины. В качестве восстановителя использовали 1,2 % NaBH <sub>4</sub> (в 1,0 % растворе NaOH)	[222]
Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn	Сточные воды, поверхностные воды и морская вода	Полимерный концентрический распылитель и двухпроходная циклонная распылительная камера	1,3; 4,9; 0,06; 1,2; 4,2; 3,2 мкг/л	Аналиты экстрагировали/концентрировали, добавляя 4-(2-пиридилазо)резорцин; 100 ± 5 мкл органической фазы (экстракта) разбавляли 300 мкл смеси, содержащей 77 % этанола и 0,04 М HCl	[223]
As, Bi, Ge, Sb, Sn	Корма, бычья печень, сухое молоко, сельскохозяйственный гипс, рис	Система генерации гидридов (MSIS)	0,18; 0,04; 0,08; 0,19; 2,1 мкг/г	Образцы подвергали кислотному разложению (HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) с помощью микроволновой системы подготовки проб. Для всех аналитов использовалось единое условие предварительного восстановления.	

Продолжение табл. 23

Элемент	Матрица	Система введения проб	ПО	Примечание	Ссылки
	и минеральные удобрения			<p>HCl и KI добавляли к ОС и пробам (200 мг образца в 20 мл). Конечные концентрации HCl и KI составляли 1,0 М и 1 % соответственно. Растворы выдерживались 1 ч. Использовали 0,6 % NaBH<sub>4</sub> в 0,5 % NaOH. Применение KI в качестве восстановителя уменьшило матричные эффекты, вызванные переходными металлами</p>	[132]
SeMet и Se(IV)	Биообогатенные дрожжи	Жидкостная хроматография и система генерации гидридов (MSIS)	18 нг/мл для Se(IV) и 0,16 мкг/мл для SeMet	<p>Определение аналитов включало ионно-парное разделение с обращенной фазой и образование гидридов. Лиофилизированную биомассу вскрывали метансульфонозойной кислотой. Хроматографическое разделение проводили с подвижной фазой, содержащей 0,08 % гептафтормасляной кислоты и метанол. Выходящий из колонки поток смешивали в оперативном режиме со щелочным раствором (6 % K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + 3 % мас. NaOH), пропущенным через реакционный змеевик, погруженный в водяную баню при 60 °С, а затем добавляли 10 М HCl перед образованием гидридов в системе (MSIS). В качестве восстановителя использовался 2 % NaBH<sub>4</sub> (в 0,3 % NaOH)</p>	[224]

Продолжение табл. 23

Элемент	Матрица	Система введения проб	ПО	Примечание	Ссылки
Au	Золотосодержащие материалы с различной минералогией	OneNeb распылитель и двухпроходная циклонная распылительная камера	2 мкг/л	Для разложения использовали царскую водку (соотношение $\text{HNO}_3 : \text{HCl} - 5 : 1$ ). Экстракцию Au проводили с использованием метилизобутилкетона. Перед экстракцией образцы разбавляли 1 или 3 М $\text{HCl}$ . Водная/органическая фаза – 5 : 1	[225]
Al	Вода высокой чистоты, используемая в фармацевтике	Полимерный инертный распылитель и двухпроходная распылительная камера	0,7 мкг/л	Интенсивность Al измеряли на длинах волн 396,152 и 394,401 нм	[226]
Cu, Fe, K, Mg, Mn, Zn	Ракообразные (креветки и крабы)	OneNeb распылитель и двухпроходная циклонная распылительная камера	0,10; 0,19; 0,70; 0,13; 0,40; 0,55 мкг/г	Образцы подвергали кислотному разложению ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ) с помощью микроволновой системы подготовки проб. Остаточное содержание углерода и кислотность в конечном растворе составляли 5,85 % и 2,94 моль/л соответственно	[227]
Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na	Тархана (зерновой суп)	OneNeb распылитель и двухпроходная циклонная распылительная камера	1,21; 0,43; 11,5; 0,12; 0,04; 0,04 мкг/г	Образцы (100 мг) подвергались кислотному разложению ( $\text{HNO}_3$ ); полученный объем доводили до 10 мл. Концентрация $\text{HNO}_3$ в ОС и пробах согласовывалась	[228]
Al, B, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn	Турецкая хна	OneNeb распылитель и двухпроходная циклонная распылительная камера	1,58; 1,14; 3,56; 4,39; 1,19; 0,30; 3,51; 0,333; 0,987; 8,43;	Образцы (100 мг) подвергались кислотному разложению ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ) с помощью микроволновой системы	

Продолжение табл. 23

Элемент	Матрица	Система введения проб	ПО	Примечание	Ссылки
			2,43; 7,71 мкг/л	подготовки проб. Полученный объем доводили до 10 мл. Концентрация $\text{HNO}_3$ в ОС и пробах согласовывалась	[229]
Ca, K, Mg, Na, Al, Fe, Mn, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn	Биомасса подсолнечника ( <i>Helianthus annuus</i> )	Пневматический распылитель и двухпроходная циклонная распылительная камера	Не сообщается	Образцы (0,1 г) подвергали кислотному разложению $\text{HNO}_3$ с помощью микроволновой системы подготовки проб. Полученный объем доводили до 50 мл. Использовали внутренний стандарт La, Lu и Y в количестве 1 мг/л и 1,25 г/л $\text{CsNO}_3$ в качестве ионизационного буфера	[230]
Ca, Fe, K, Mg, Na, Zn	Листья томатов	OneNeb распылитель и двухпроходная распылительная камера	2; 20; 30; 0,6; 2; 5 мкг/л	Образцы (от 200 до 300 мг) озоляли при 500 °C с последующим разбавлением 25 или 30 мл 10 % $\text{HCl}$ ; ОС готовили в 10 % $\text{HCl}$	[231]
Hg, Pb, Cd, As, Fe, Cu, Zn	Мышцы рыб	OneNeb распылитель и двухпроходная распылительная камера. Система генерации гидридов и холодного пара (MSIS) для Hg и As	0,01; 0,07; 0,01; 0,02; 0,14; 0,12; 0,05 мкг/г	Образцы подвергали кислотному разложению (для Hg образцы обрабатывали 4 мл $\text{HNO}_3$ + 2 мл $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 1 мл $\text{HCl}$ . Для остальных элементов использовали 10 мл $\text{HCl}$ + 5 мл $\text{HNO}_3$ ) с помощью нагревания на горячей плите. Полученный объем увеличивали до 50 мл водой; 1 % $\text{NaBH}_4$ (в 0,5 % $\text{NaOH}$ ) был восстановителем, а 0,3 % $\text{KCl}$ использовался в качестве ионизационного буфера	[231, 233]

Продолжение табл. 23

Элемент	Матрица	Система введения проб	ПО	Примечание	Ссылки
Ca, Mg, K	Турецкий сыр (коровий, козий и овечий)	OneNeb распылитель и двухпроходная циклонная распылительная камера	0,036; 0,012; 0,19 мкг/мл	Образцы подвергали кислотному разложению ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ) с помощью нагревания на металлической пластине. Полученный объем довели до 10 мл с помощью 1000 мг/л Cs в качестве ионизационного буфера. Воздух был добавлен в качестве вспомогательного газа для сжигания углерода и предотвращения его накопления в горелке	[234]
La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy	Руда (геологические материалы, содержащие относительно большое количество РЗЭ)	Пневматический распылитель и двухпроходная циклонная распылительная камера	0,45; 2,7; 2,3; 0,7; 0,76; 0,47; 3,9; 0,63 мкг/л	Образцы (200 мг) в кварцевых сосудах разлагали $\text{H}_3\text{PO}_4$ под действием ИК-излучения. Полученный объем увеличивали до 25 мл с помощью 1 % $\text{HNO}_3$ . Калибровочные растворы готовили в 1 % $\text{HNO}_3$ и 1 % $\text{H}_3\text{PO}_4$ при коэффициенте разбавления 25 и в 1 % $\text{HNO}_3$ и 0,5 % $\text{H}_3\text{PO}_4$ при коэффициенте разбавления 50	[235]
Ca, Mg, P, K	Почва	OneNeb распылитель и двухпроходная циклонная распылительная камера	8,6; 2,0; 4,3; 0,6 мкг/г	Образцы (5 г) экстрагировали 50 мл раствором Мелиха (0,2 М ледяная уксусная кислота + 0,25 М $\text{NH}_4\text{NO}_3$ + 0,015 М $\text{NH}_4\text{F}$ + 0,013 М $\text{HNO}_3$ + 0,001 М EDTA) и экстрагированный продукт фильтровали перед анализом.	[236]

## Продолжение табл. 23

Элемент	Матрица	Система введения проб	ПО	Примечание	Ссылки
				Не было зарегистрировано различий для калибровки с использованием водных стандартов или при сопоставлении матрицы с раствором Мелиха	
Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn	Геологические образцы и речные отложения	Стекланный концентрический распылитель Meinhard и стеклянная распылительная камера	От 0,010–0,10 до 1,2–12 мкг/г (зависит от процедуры подготовки пробы)	Кислотное разложение (HF + HNO <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ) в сосуде из политетрафторэтилена, экстракция царской водкой или HCl. Рентгенофлуоресцентный анализ и ПААС использовались в качестве эталонных методов	[237]
Al, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn	Напитки: кофе, зеленый чай, энергетический напиток, пиво, виски и кашаса (бразильский крепкий алкоголь)	OneNeb распылитель и двухпроходная циклонная распылительная камера	20; 100; 40; 10; 30; 40; 500 мкг/л	Образцы фильтровали и разбавляли в 4 раза 1 % HNO <sub>3</sub> . Анализ проводили методом стандартного разбавления (SDA) только с двумя растворами: раствор 1 содержал 50 % образца и 50 % ОС и внутренний стандарт; раствор 2 – 50 % образца и 50 % холостой пробы. Во время анализа раствор 2 выливали в раствор 1 для получения калибровочных кривых SDA (построенных путем нанесения отношения сигнала аналита к внутреннему стандарту по оси y и обратной величины концентрации внутреннего стандарта по оси x)	[238]

Продолжение табл. 23

Элемент	Матрица	Система введения проб	ПО	Примечание	Ссылки
Al, Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn	Лекарства: сироп от кашля, глазные капли и антисептик для перорального применения	OneNeb распылитель и двухпроходная циклонная распылительная камера	0,02; 0,03; 0,10; 0,07; 0,10; 0,05; 0,30; 1,00 г/л	Глазные капли и образцы перорального антисептика разводили в 4 раза в 1 % HNO <sub>3</sub> , в то время как сироп от кашля разбавляли кислотой (HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), что приводило к четырехкратному разбавлению образца	[239]
As, Ba, Cd, Cr, Pb	Минеральные удобрения	Mira Mist распылитель и двухпроходная циклонная распылительная камера	90; 3; 9; 0,3; 1 мкг/г	Образцы подвергали кислотному разложению (0,5 г образца + 6 мл 7 М HNO <sub>3</sub> + 2 мл 30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) с помощью микроволновой системы подготовки проб. Полученный объем увеличивали до 50 мл водой. Использована мультиэнергетическая калибровка (MEC), которая дала результаты, аналогичные методу стандартных добавок	[138]
В	Жаропрочная легированная сталь	Стеклоанный концентрический распылитель и однопроходная циклонная распылительная камера	30 мкг/л	Навеску 5,00 г стали подвергали кислотному разложению (75 мл HCl + 25 мл HNO <sub>3</sub> ). Полученный объем увеличивали до 250 мл. Метод нелинейной межэлементной коррекции с использованием рациональной подгонки был применен для коррекции спектральной интерференции Fe на В из-за нелинейного изменения кажущейся концентрации В с увеличением концентрации Fe	[240]

Продолжение табл. 23

Элемент	Матрица	Система введения проб	ПО	Примечание	Ссылки
Ni	Никель-содержащая вода и многослойные углеродные нанотрубки	Фотохимическое парообразование	0,3 мкг/л	Углеродные нанотрубки подвергали кислотному разложению в системе микроволновой подготовки проб. Полученный объем сушили и затем разбавляли водой. УФ-излучение в течение 160 с применялось для генерации летучего Ni(CO) <sub>4</sub> , который перемещался в <i>GLS</i> , отделялся от раствора и затем вводился в плазму	[241]
Se	Наночастицы селена (SeNP)	Фотохимическое парообразование	0,52 мкг/л	Были отслежены три пути синтеза наночастиц Se. Непрореагировавший оксианион Se(IV) в присутствии наночастиц селена и компонентов матрицы позволил точно рассчитать выход синтеза наночастиц. Ионы аналита в воде были преобразованы в летучие частицы с помощью УФ-облучения в присутствии 15 % уксусной кислоты – полученные пары были разделены в режиме онлайн в <i>GLS</i> и затем направлены в плазму. Наблюдались серьезные матричные эффекты, которые увеличивали LOD для Se(IV)	[242]
Bi	Лекарства на основе висмута	Система генерации гидридов (MSIS) и двух-проходная	10 мкг/г для пневматического	Образцы подвергали кислотному растворению (HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) при помощи системы	

Продолжение табл. 23

Элемент	Матрица	Система введения проб	ПО	Примечание	Ссылки
		циклонная распылительная камера	распылителя и 1,1 мкг/г для HG	микроволновой подготовки проб. Для предварительного восстановления $\text{Vi}$ использовали $\text{KI} + \text{HCl}$ ; концентрации $\text{HCl}$ и $\text{KI}$ в анализируемом растворе составляли 1 М и 1 % соответственно. 0,6 % мас. $\text{NaBH}_4$ в 0,5 % мас. $\text{NaOH}$ использовали для получения гидроксида $\text{Vi}$	[243]
K, Na, Mg, Ca, Mn, Fe, Sr, Rb, Al, Cu, Cr	Красное вино	MiraMist тефлоновый распылитель и однопроходная циклонная распылительная камера	9,8; 1,8; 1,7; 4,2; 11; 32; 5,9; 10; 15; 4,6; 14 мкг/л	Образцы вина разбавляли (1 : 4, 1 : 10, 1 : 50 и 1 : 100) 2 % $\text{HNO}_3$ и затем центрифугировали. Метод разбавления стандарта был предложен для определения следовых содержаний элементов, тогда как для основных элементов использовали мультиэнергетическую калибровку	[244]
Mn	Растворы Mn	Пневматический распылитель	97 мкг/л	Интенсивность излучения линий $\text{Mn(I)}$ , имеющих энергию возбуждения около 3 эВ, была значительно увеличена при добавлении $\text{O}_2$ до 10 % к $\text{N}_2\text{-MIP}$ (Okamoto), в то время как линии $\text{Mn(II)}$ с более высокой энергией значительно уменьшились	[245]
As	Мексиканские маисовые лепешки	Система генерации гидридов (MSIS) и двухпроходная	0,048 мкг/г	Мышьяк в лиофилизированных образцах экстрагировали $\text{HNO}_3$ при нагревании	[246]

Продолжение табл. 23

Элемент	Матрица	Система введения проб	ПО	Примечание	Ссылки
		циклонная распылительная камера		(2 мл кислоты + 0,5 г образца нагревали при 80 °С в течение 5 мин, а затем при 120 °С в течение 3 ч) с последующим центрифугированием. 1,6 мл разбавляли до 3 мл водой перед добавлением смеси восстановителей (0,55 мл 36 % KI и 3,6 % аскорбиновой кислоты + + 1,45 мл 12 М HCl). Те(1) 214,281 нм использовался в качестве внутреннего стандарта	
Te	Теллур-содержащие органические соединения	OneNeb распылитель и двухпроходная циклонная распылительная камера	Не сообщается	Применяли сжигание в кислородной колбе (0,1 М HCl для абсорбции Te) и кислотное разложение (8 мл HNO <sub>3</sub> + 2 мл H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ). Проанализированы производные Te и другие соединения с содержанием Te от 20 до 58 %	[247]
As, Sb	Растворы с As, Sb	Система генерации гидридов (MSIS)	0,17 и 0,05 мкг/л	Добавление наночастиц MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – SiO <sub>2</sub> с покрытием из диоксида кремния (1,6 мг/мл) в раствор 1,5 % NaBH <sub>4</sub> уменьшило образование пузырьков водорода и повысило точность. Стабильное равновесие массопереноса аналита может поддерживаться даже при работе при введении 15 и 7,5 мл/мин образца и NaBH <sub>4</sub> соответственно.	[248]

Продолжение табл. 23

Элемент	Матрица	Система введения проб	ПО	Примечание	Ссылки
				2 % этанол был добавлен к NaBH <sub>4</sub> из-за усиления сигнала As, наблюдаемого в присутствии спиртов	
As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn	Мясо и рыба	OneNeb распылитель и двухпроходная циклонная распылительная камера	9,6; 2,8; 0,1; 0,2; 1,5; 13,3; 3,9 мкг/г	Образцы подвергали кислотному растворению при помощи системы микроволновой подготовки проб с последующим разделением/концентрированием аналитов твердофазной экстракцией (SPE) с использованием диоксида кремния, функционализированного <i>n</i> -аминобензойной кислотой (РАВАМСМ-41). Коэффициенты обогащения колебались от 7 до 26	[249, 250]
Ca, K, Mg, Cu, Zn, Fe	Сыворотка крови человека	Распылитель и распылительная камера. Не уточняется	0,028; 0,005; 0,010; 0,002; 0,004; 0,011 мкг/л	Образцы подвергали кислотному растворению (HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) и разбавляли водой в 10 раз. Ошибка для Cu, Zn и Fe была < 3 %, а для Ca, Mg и K – < 8 %	[251]
36 элементов	Zn металлический	OneNeb распылитель и двухпроходная циклонная распылительная камера	От 10 <sup>-5</sup> до 10 <sup>-4</sup> % для большинства элементов	Давление потока небулайзера существенно повлияло на величину сигналов элементов в зависимости от суммы энергий возбуждения и ионизации и природы элемента. Метод может быть рекомендован	[252]

Продолжение табл. 23

Элемент	Матрица	Система введения проб	ПО	Примечание	Ссылки
				для определения состава сплавов на основе цинка и технического цинка как альтернатива ИСП-АЭС	
Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr, Zn, Ca, Mg, Na, K	Пиво	OneNeb распылитель и двухпроходная циклонная распылительная камера	От 0,23 до 4,6 мкг/л и от 10 до 620 мкг/л для микро- и макроэлементов, соответственно	Be, Ga, In, Sc и Y использовались в качестве внутреннего стандарта при калибровке с применением водных ОС. Образцы разбавляли в 5 раз 0,1 М HNO <sub>3</sub> . Точные результаты были получены с использованием Be в качестве внутреннего стандарта для Al, Sr, Cr, Fe, Mn; Zn, Ga – для Ca, Mg, Ni, Na; Ba, In – для Ba, Cu K. Co можно определить без использования внутреннего стандарта	[253]
Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Zn	26 образцов акации и три образца меда собраны с 1958 по 2018 г.	Не сообщается	Не сообщается	Образцы (0,5 г каждый) подвергали кислотному разложению с помощью HNO <sub>3</sub> и H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> и затем центрифугировали. Для подтверждения календарного возраста образцов меда использовался независимый метод датирования. Был сделан вывод, что элементный состав акациевого меда со временем изменился в течение последних пяти десятилетий	[254]

Окончание табл. 23

Элемент	Матрица	Система введения проб	ПО	Примечание	Ссылки
Na, K, Ca, V, Fe, Ni, Mo	Нефтяные фракции с температурой кипения выше 1000 °F	OneNeb распылитель и двухпроходная циклонная распылительная камера	3,28; 110; 1,61; 5,23; 9,40; 2,93; 2,08 мкг/кг	Образцы разбавляли 1 : 10 или 1 : 20 до 1 : 200 о-ксилолом исходя из расчетной концентрации металла. Sc использовался в качестве внутреннего стандарта. В плазму вводился слабый поток воздуха	[255]

Совершенствование источников возбуждения на основе МП приводит к улучшению получаемых аналитических характеристик и все более усиливающейся конкуренции метода с аргоновой ИСП.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая монография посвящена исследованию и разработке источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы атмосферного давления, а также созданию на его основе спектрометра для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов. В ней предложены решения ряда новых задач оптической спектроскопии. Отметим наиболее важные из них.

Показано, что для достижения наилучших аналитических характеристик источника возбуждения спектров на основе микроволновой плазмы необходимо использовать тороидальную форму плазмы, в которой обеспечивается наиболее полное протекание процессов испарения, возбуждения и ионизации вводимой пробы.

Для получения такой формы плазмы с помощью компьютерного моделирования выбрана цилиндрическая конфигурация резонатора с установленным внутри диэлектрическим элементом, в качестве которого предложено использовать элемент из СВЧ-керамики с относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 10$  для снижения размеров резонатора и получения волны  $H_{011}$ .

Создан источник возбуждения спектров на основе цилиндрического СВЧ-резонатора, в котором экспериментально получена азотная микроволновая плазма тороидальной формы. Показано, что плазма сохраняет свою форму и стабильность при изменении подводимой к ней электрической мощности от 900 до 1700 Вт, расхода плазмообразующего газа от 9 до 25 л/мин, промежуточного – от 0 до 1 л/мин, распылительного потока газа от 0 до 1 л/мин, а также расхода пробы от 0 до 5 мл/мин.

Показано, что для достижения минимальных пределов обнаружения необходимо использовать центральную область плазмы, причем для линий с энергией возбуждения  $> 7$  эВ объемный расход газа распылителя

должен быть 0,45 л/мин, а для линий с энергией возбуждения  $< 7$  эВ – 0,6 л/мин. В центральной области плазмы атомарная температура составляет  $5200 \pm 300$  К, молекулярная  $\sim 4000$  К, концентрация электронов – около  $10^{13}$  см $^{-3}$ .

На основе разработанного источника возбуждения спектров создан оптический спектрометр «Гранд-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа растворов. Рабочий спектральный диапазон спектрометра составляет 190–780 нм, спектральное разрешение – 10 пм в области 190–350 нм и 30 пм в области 350–780 нм.

Определены аналитические характеристики спектрометра: диапазон линейности градуировочного графика составляет пять порядков концентраций с использованием одной спектральной линии с расширением до семи порядков с применением дополнительной линии меньшей интенсивности, что соответствует диапазону спектрометров с индуктивно связанной плазмой и превышает диапазон существующих спектрометров Agilent MP-AES (четыре порядка); максимальная минерализация пробы составляет 10 % мас. (против 1 % мас. у Agilent MP-AES); долговременная стабильность аналитического сигнала, измеренного в течение 6 ч без использования внутреннего стандарта, – не более 2 % ОСКО; скорость анализа одной пробы – не более 1 мин; значения пределов обнаружения не уступают спектрометрам Agilent MP-AES и сравнимы с современными спектрометрами с индуктивно связанной плазмой с радиальным обзором.

Спектрометр «Гранд-СВЧ» апробирован при решении ряда важных аналитических задач. Показано, что полученные пределы количественного определения для 26 элементов из 30 удовлетворяют требованиям СанПиН 2.1.4.1074–01 при их прямом определении в питьевой воде.

Использование метода создания гидридов позволяет проводить количественное определение сурьмы (Sb), являющейся важнейшим маркером продуктов выстрела при проведении криминалистической экспертизы на уровне 2–3 мкг/л.

Спектрометр «Гранд-СВЧ» с защитным химическим боксом использован для анализа радиоактивных материалов. Показана возможность определения примесей редкоземельных элементов в растворе урана (U) после его экстракции. При этом пределы обнаружения элементов ограничиваются фоном остаточного урана и в среднем составляют около 0,005–0,010 мг/л, что соответствует значениям, достигаемым при использовании ИСП.

Показана возможность определения содержания драгоценных металлов в геологических пробах (Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Ag) с концентрацией 0,1–50 мкг/мл с использованием внутреннего стандарта Sc. Правильность определений составляет при этом 90–110 %.

Использование спектрометра низкого разрешения «Колибри-2» с рабочим спектральным диапазоном 370–960 нм с разработанным источником воздушной микроволновой плазмы позволяет проводить определение щелочных металлов (Na, Ca, K, Li) в технологических растворах с пределами обнаружения от 1 нг/мл. Полученная воздушная плазма устойчива к введению в нее концентрированных растворов Li и сохраняет свою форму и стабильность при введении в нее растворов Li с концентрацией вплоть до 10 %.

Добавление воздуха в промежуточный канал трехщелевой кварцевой горелки позволяет проводить анализ органических растворов. Показана возможность определения металлов износа (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Sn, V, Zn) в отработанном моторном масле по методике ASTM D5185-09. Правильность определений при этом составляет 95–110 %.

Полученные аналитические характеристики и высокая производительность атомно-эмиссионного спектрометра с азотной микроволновой плазмой атмосферного давления «Гранд-СВЧ» позволяют рассчитывать на его успешное внедрение в аналитическую практику. Очевидно, что наиболее эффективное применение этот спектрометр может найти в удаленных лабораториях, куда затруднена доставка аргона, для снижения эксплуатационных затрат аналитических лабораторий, в частности при определении ограниченного количества элементов, для чего нерационально использовать дорогостоящие методы анализа.

Решенные в монографии задачи и полученные новые результаты существенно расширяют арсенал технических и измерительных средств для инженерных применений в области экспериментальной оптической спектроскопии.

## СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ААС	– атомно-абсорбционная спектрометрия
АЭС	– атомно-эмиссионная спектрометрия
ДЭ	– диэлектрический элемент
ИВС	– источник возбуждения спектров
ИСП	– индуктивно связанная плазма
КСВ	– коэффициент стоячей волны
ЛИЭ	– легкоионизируемые элементы
ЛТР	– локальное термодинамическое равновесие
МАЭС	– многоканальные анализаторы эмиссионных спектров
МП	– микроволновая плазма
МС	– масс-спектрометрия
ОС	– образец сравнения
ОСКО	– относительное среднее квадратическое отклонение
ОЭС	– оптическая эмиссионная спектрометрия
ПААС	– пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия
ПО	– предел(ы) обнаружения
СВЧ	– сверхвысокочастотное излучение
СОП	– стандартный образец предприятия
СМР	– емкостная микроволновая плазма
МIP	– микроволновая индукционная плазма

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Низкотемпературная плазма. Т. 6: ВЧ- и СВЧ-плазмотроны / С. В. Дресвин, А. А. Бобров, В. М. Лелёвкин и др. – Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1992. – 319 с.
2. Cobine J. D., Wilbur D. A. The electronic torch and related high frequency phenomena // *J. Appl. Phys.* – 1951. – Vol. 22, № 6. – P. 835–841.
3. Broida H. P., Morgan G. H. Optical Spectrophotometric Analysis of Hydrogen-Deuterium Mixtures in Presence of Air // *Anal. Chem.* – 1952. – Vol. 24, № 5. – P. 799–804.
4. Murayama S., Matsuno H., Yamamoto M. Excitation of solutions in a 2450 MHz discharge // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* – 1968. – Vol. 23, № 8. – P. 513–520.
5. Microwave discharges produced by surface waves in argon gas / C. Boisse-Laporte, A. Granier, E. Dervisevic et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1987. – Vol. 20, № 2. – P. 197–203.
6. Burman J. O., Boström K. Comparison of Different Plasma Excitation and Calibration Methods in the Analysis of Geological Materials by Optical Emission Spectrometry // *Anal. Chem.* – 1979. – Vol. 51, № 4. – P. 516–520.
7. McCormack A. J., Tong S. C., Cooke W. D. Sensitive Selective Gas Chromatography Detector Based on Emission Spectrometry of Organic Compounds // *Anal. Chem.* – 1965. – Vol. 37, № 12. – P. 1470–1476.
8. Beenakker C. I. M. A cavity for microwave-induced plasmas operated in helium and argon at atmospheric pressure // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* – 1976. – Vol. 31, № 8–9. – P. 483–486.
9. Timmerman E. A. H. Atomic and Molecular Excitation Processes in Microwave Induced Plasmas. A Spectroscopic Study. – Eindhoven : Eindhoven University of Technology, 1999. – 146 p.
10. Jankowski K., Reszke E. Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry. – Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2010. – 264 p.
11. Microwave Plasma Systems in Optical and Mass Spectroscopy / K. Jankowski, E. Reszke, J. Broekaert et al. // *Encyclopedia of Analytical Chemistry.* – Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2011. – 81 p.

12. A comparative investigation of some analytical performance characteristics of an inductively-coupled radio frequency plasma and a capacitively-coupled microwave plasma for solution analysis by emission spectrometry / P. Boumans, F. J. de Boer, F. J. Dahmen et al. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 1975. – Vol. 30, № 10–11. – P. 449–469.

13. Jin Q., Duan Y., Olivares J. A. Development and investigation of microwave plasma techniques in analytical atomic spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 1997. – Vol. 52, № 2. – P. 131–161.

14. An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry / L. Ebdon, E. H. Evans, A. Fisher et al. // *Microchemical Journal*. – 1999. – Vol. 62, № 3. – P. 413–414.

15. СВЧ-генераторы плазмы. Физика, техника, применение / В. М. Батенин, И. И. Климовский, Г. В. Лысов, В. Н. Троицкий. – Москва : Энергоатомиздат, 1988. – 225 с.

16. Патент № 2186368 Российская Федерация, МПК G01N21/67 (2000.01). Способ спектрально-эмиссионного определения содержаний металлических примесей в органических жидкостях : заявл. 31.07.2000 : опубл. 27.07.2002 / Кучумов В. А., Друженков В. В., Межов Э. А. – 5 с. : ил.

17. Кучумов В. А., Шумкин С. С. Анализ химического состава исходного сплава при производстве постоянных магнитов из сплавов системы Sm-Co // *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. – 2017. – Т. 23, № 1. – С. 219–225.

18. Патент № 2082284 Российская Федерация, МПК H05B 7/18 (1995.01), H05H 1/46 (1995.01), H01J 37/32 (1995.01). СВЧ-плазматрон циклонного типа : заявл. 27.12.1994 : опубл. 19.12.1995 / Дроков В. Г., Казимиров А. Д., Алхимов А. Б. – 6 с. : ил.

19. Измерение массовой доли металлической примеси в жидких пробах при сцинтилляционном способе анализа / В. Г. Дроков, В. В. Дроков, Н. А. Иванов и др. // *Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»*. – Новосибирск : Наука. Сиб. от-ние, 2018. – С. 76–83.

20. Okamoto T., Okamoto Y. High-Power Microwave-Induced Helium Plasma at Atmospheric Pressure for Trace Element Analysis // *IEEEJ Trans. Fundam. Mater.* – 2007. – Vol. 127, № 5. – P. 272–276.

21. Douglas D. J., French J. B. Elemental analysis with a microwave-induced plasma/quadrupole mass spectrometer system // *Anal. Chem.* – 1981. – Vol. 53, № 1. – P. 37–41.

22. Okamoto Y. Annular-Shaped Atmospheric Microwave-Induced Pressure for Emission Nitrogen Spectrometry Plasma at of Solutions // *Anal. Sci.* – 1991. – Vol. 7. – P. 283–288.

23. A low-flow low-power helium microwave induced plasma for optical and mass spectrometry with solution nebulization / K. Jankowski, A. Jackowska, A. P. Ramsza et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2008. – Vol. 23, № 9. – P. 1234–1238.

24. Microwave-driven inductively coupled plasmas for analytical spectroscopy / J. Giersz, K. Jankowski, A. Ramsza et al. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2018. – Vol. 147, № 2017. – P. 51–58.

25. Hammer M. R. A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2008. – Vol. 63, № 4. – P. 456–464.

26. Patent 8773225 B1 United States, Int. G01N 22/00(2006.01), H05H 1/46 (2006.01). Waveguide based apparatus for exciting and sustaining a plasma : Fled : Mar 15, 2013 ; Date of Patent: Jul. 8, 2014 / Agilent Technologies Inc. – 15 p.

27. Методика измерений массовой концентрации металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой в питьевой воде, природной (поверхностной и подземной) воде и воде для фармацевтического производства. № 205-39/RA.RU.311787-2016/2016. – URL: <https://www.biassep.com/metodics> (дата обращения: 10.01.2019).

28. Методика измерений массовой доли металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой в пробах почв и грунтов. № 205-40/RA.RU.311787-2016/2016. – URL: <https://www.biassep.com/metodics> (дата обращения: 10.01.2019).

29. Agilent Technologies. Microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES). Application eHandbook // eHandbook. – 2016. – P. 166. – URL: <https://www.agilent.com/en/products/mp-aes> (дата обращения: 12.11.2018).

30. Башилов А. В. Спектральные методы элементного анализа после минерализации проб. Состояние и тенденции // *Лаборатория и производство*. – 2018. – № 2. – С. 100–112.

31. ANCHEM. Станет ли микроволновая плазма «убийцей» пламенной ААС? – URL: <http://www.anchem.ru/FORUM/read.asp?id=13744&recordnum=50> (дата обращения: 10.11.2018).

32. Characterization of a High-Power Microwave Induced Plasma inside an MP Torch using Emission Spectroscopy / S. Zaidi, M. Vahidpour, J. Duimstra et al. // *52nd Aerosp. Sci. Meet.* – 2014. – P. 1–13.

33. New inductively coupled plasma for atomic spectrometry: The microwave-sustained, inductively coupled, atmospheric-pressure plasma (MICAP) / A. J. Schwartz, J. Cheung, J. Jevtic et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2016. – Vol. 31, № 2. – P. 440–449.

34. Patent 0025656 A1 United States. G01N 22/00(2006.01), H05H 1/46 (2006.01). Microwave plasma specgtrometer using dielectric resonator : Fled: Mar 12, 2014 ; Date of Patent: Jan. 28, 2016 / Jevtic J., Menon A., Pikelja V. – 40 p.

35. Preliminary survey of matrix effects in the Microwave-sustained, Inductively Coupled Atmospheric-pressure Plasma (MICAP) / K. M. Thaler, A. J. Schwartz, C. Haisch et al. // *Talanta*. – 2018. – Vol. 180, № 2017. – P. 25–31.

36. Replacing the Argon ICP: Nitrogen Microwave Inductively Coupled Atmospheric-Pressure Plasma (MICAP) for Mass Spectrometry / M. Schild, A. Gundlach-Graham, A. Menon et al. // *Anal. Chem.* – 2018. – Vol. 90, № 22. – P. 13443–13450.

37. Чудинов Э. Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // *Итоги науки и техники. Сер.: Аналитическая химия.* – Москва : ВИНТИ, 1990. – Т. 2. – 253 с.

38. Спектрометр с источником микроволновой плазмы для одновременного многоэлементного атомно-эмиссионного анализа растворов / О. В. Пелипасов, А. Н. Путьмаков, К. Н. Чернов и др. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2017. – Т. 83, № 1 (II). – С. 108–114.

39. Filamentation in argon microwave plasma at atmospheric pressure / G. Henrion, R. P. Cardoso, C. Noël et al. // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 105, № 9. – P. 093306.

40. Schluter H., Shivarova A. Travelling-wave-sustained discharges // *Physics Reports.* – 2007. – Vol. 443, № 4–6. – P. 121–255.

41. Гильденбург В. Б., Ким А. В. Ионизационно-перегревная неустойчивость высокочастотного разряда в поле электромагнитной волны // *Физика плазмы.* – 1980. – Т. 6, № 4. – С. 904–909.

42. Гильденбург В. Б. Сверхвысокочастотные разряды // *Энциклопедия низкотемпературной плазмы.* Т. II. – Москва : Наука, 2000. – С. 165–171.

43. Сковорода А. А., Звонков А. В. Стационарный нитевидный СВЧ-разряд при высоких давлениях аргона // *ЖЭТФ.* – 2001. – Т. 119, № 1. – С. 91–98.

44. Пелипасов О. В. Источник СВЧ плазмы с частотой 2,45 ГГц для эмиссионного спектрального анализа растворов // *Фотоника и оптические технологии : материалы молодеж. конкурс-конф.* – Новосибирск : СО РАН, 2014. – С. 20.

45. Пелипасов О. В., Путьмаков А. Н., Чернов К. Н. Использование СВЧ плазмотрона для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов // *Труды XIV Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности».* – Новосибирск, 2014. – С. 160–162.

46. Пелипасов О. В., Путьмаков А. Н. Использование источника СВЧ плазмы с частотой 2,45 ГГц для анализа воды // *Тезисы докладов X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2016».* – Углич : Филигрань, 2016. – С. 171–186.

47. Cheol Y., Sup H., Cheon S. Argon Microwave Discharges Sustained at Atmospheric Pressure: Suppression of Plasma Filaments with Molecular Gases // *J. Korean Phys. Soc.* – 2008. – Vol. 53, № 6. – P. 3220–3223.

48. Ying Y. High-speed Photographic Analysis of Microwave Plasma Torch Source Behaviour // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2016. – Vol. 31, January. – P. 759–766.

49. Hill S. J. *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications.* – Blackwell, 2007. – 427 p.

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

51. Gordon S., McBride B. J. NASA Chemical Equilibrium with Applications (CEA). – URL: <http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/> (дата обращения: 12.11.2018).

52. Modelling of an inductively coupled plasma torch with argon at atmospheric pressure / H. Bahouh, S. Rebiai, D. Rochette et al. // *Phys. Scr.* – 2014. – Vol. T161.

53. Reg J. M. Fundamentals of inductively coupled argon plasmas: a spectroscopic study. – Eindhoven : Eindhoven University of Technology, 1996. – 131 p.

54. Tatro M. E., Amarasiriwardena D. Optical Emission Inductively Coupled Plasma in Environmental Analysis // *Encyclopedia of Analytical Chemistry.* – Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2016. – P. 1–13.

55. Analytic cross sections for electron impact collisions with nitrogen molecules / T. Tabata, T. Shirai, M. Sataka et al. // *At. Data Nucl. Data Tables.* – 2006. – Vol. 92, № 3. – P. 375–406.

56. Henriques J., Tatarova E., Ferreira C. M. Microwave N<sub>2</sub>-Ar plasma torch. I. Modeling // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 109, № 2. – P. 023301-1–9.

57. Microwave N<sub>2</sub>-Ar plasma torch. II. Experiment and comparison with theory / J. Henriques, E. Tatarova, F. M. Dias et al. // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 109, № 2. – P. 023302-1–8.

58. Шахатов В. А. Уровневые полуэмпирические столкновительно-излучательные модели в оптической диагностике неравновесных газовых разрядов : дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.08. – Москва, 2015. – 593 с.

59. Очкин В. Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. – Москва: Физматлит, 2006. – 472 с.

60. Huber K. P., Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure IV. Constants of diatomic molecules. Van Nostrand Reinhold Company. – New York, 1979. – 732 p.

61. Measurement of collisional quenching rate of nitrogen states N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup> Π<sub>u</sub>, ν = 0) and N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, ν = 0) / F. Valk, M. Aints, P. Paris et al. // *J. Phys. D Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 43, № 38. – P. 385–202.

62. Guerra V., Sá P. A., Loureiro J. Kinetic modeling of low-pressure nitrogen discharges and post-discharges // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 28, № 2. – P. 125–152.

63. Fahey D. W., Parks W. F., Scheerer L. D. Excitation of Cd, Zn and Sr by a beam of active nitrogen // *J. Chem. Phys.* – 1979. – Vol. 71, № 7. – P. 2840.

64. Атлас спектра воздуха / С. К. Калинин, С. Ш. Мадина, В. М. Перевертун и др. – Алма-Ата : Наука. КазССР, 1978. – 87 с.

65. Atomic-nitrogen production in a radio-frequency plasma source / R. P. Vaudo et al. // *Opt. Lett.* – 1993. – Vol. 18, № 21. – P. 1843–1845.

66. Atomic transition-probability measurements for prominent spectral lines of neutral nitrogen / Q. Zhu, J. M. Bridges, T. Hahn et al. // *Phys. Rev. A.* – 1989. – Vol. 40, № 7. – P. 3721–3726.
67. Mašláni A., Sember V. Emission spectroscopy of OH radical in water-argon arc plasma jet // *J. Spectrosc.* – 2014. – Vol. 2014.
68. Разработка источника СВЧ плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов / А. Н. Путьмаков, О. В. Пелипасов, А. Ю. Максимов и др. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2015. – Т. 81, № 1–II. – С. 117–121.
69. Лебедев И. В. Техника и приборы СВЧ : в 2 т. Т. 1. / под ред. акад. Н. Д. Девяткова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высшая школа, 1970. – 440 с.
70. Лебедев И. В. Техника и приборы СВЧ : в 2 т. Т. 2 / под ред. акад. Н. Д. Девяткова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высшая школа, 1972. – 376 с.
71. Pozar D. M. *Microwave Engineering.* – 4th ed. – New York : John Wiley & Sons, 2011. – 752 p.
72. Мейнке Х., Гундлах Ф. В. Радиотехнический справочник. Т. 1. – Москва : Госэнергоиздат, 1960. – 416 с.
73. Мейнке Х., Гундлах Ф. В. Радиотехнический справочник. Т. 2. – Москва : Госэнергоиздат, 1962. – 416 с.
74. Разработка источника СВЧ плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа / О. В. Пелипасов, А. Ю. Максимов, А. Н. Путьмаков, В. М. Боровиков // *Труды XIII Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности».* – Новосибирск, 2013. – С. 51–58.
75. Райзер Ю. П. Высокочастотный индукционный разряд высокого давления и безэлектродный плазмотрон // *УФН.* – 1969. – Т. 99, № 4. – С. 687–712.
76. Диэлектрические резонаторы / М. Е. Ильченко, В.Ф. Взятыхшев, Л. Г. Гасанов и др. – Москва : Радио и связь, 1989. – 328 с.
77. Patent 0029472 A1 United States. HO5H 1/46 22/00(2006.01), HO1J 49/10 (2006.01). Plasma generator using dielectric resonator : Fled: Mar 12, 2014 ; Date of Patent: Jan. 28, 2016 / Radom Corporation, Jevtic J., Menon A., Pikelja V. – 38 p.
78. Микроволновые диэлектрические материалы производства ОАО «Завод Магнетон» / А. И. Фирсенков, А. Ю. Канивец, Т. С. Касаткина и др. – URL: [http://www.mwelectronics.ru/2015/Papers/P02\\_04\\_FirsenkovAI\\_Microvolnovye%20dielectricheskie.pdf](http://www.mwelectronics.ru/2015/Papers/P02_04_FirsenkovAI_Microvolnovye%20dielectricheskie.pdf). (дата обращения: 12.12.2018).
79. CST Computer Simulation Technology. CST Studio Suite. – URL: <https://www.cst.com/products/csts2> (дата обращения: 12.12.2018).
80. Boulos M. I. The inductively coupled R.F (radio frequency) plasma // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – Vol. 57, № 9. – P. 1321–1352.
81. Никольский В. В., Никольская Т. И. Электродинамика и распространение радиоволн : учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Наука, 1989. – 544 с.
82. Mermet J. M., Poussel E. ICP Emission Spectrometers: 1995 Analytical Figures of merit // *Focal Point.* – 1995. – Vol. 49, № 10. – P. 12–18.

83. Пупышев А. А., Суриков В. Т. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Образование ионов. – 2-е изд., испр. и доп. – Saarbrücken : Lambert Academic Publishing, 2012. – 397 с.

84. Разработка и использование спектрометра с микроволновой плазмой для атомно-эмиссионного анализа растворов / О. В. Пелипасов и др. // Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». – Новосибирск, 2016. – С. 171–186.

85. Reed T. B. Induction-Coupled plasma torch // *J. Appl. Phys.* – 1961. – Vol. 32, № 5. – P. 821–824.

86. Ohls K., Bogdain B. History of inductively coupled plasma atomic emission spectral analysis: From the beginning up to its coupling with mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom. Royal Society of Chemistry.* – 2016. – Vol. 31, № 1. – P. 22–31.

87. Томпсон М., Уолш Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. – Москва : Недра, 1988. – 148 с.

88. Todolí J. L., Mermet J. M. Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry. – Elsevier, 2008. – 300 p.

89. Manning T. J., Grow W. R. Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry // *Classr.* – 1997. – Vol. 2, № 1. – P. 119–133.

90. Boss C. B., Fredeen K. J. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. – 3rd Edition. – Norwalk : Perkin-Elmer, 2004. – 120 p.

91. Modelling and Simulation of Radio-Frequency Inductively Coupled Plasma Torch at Low Pressure / M. Labiod, N. Ikhlef, I. Boutana et al. // 3rd International Conference on Automation, Control, Engineering and Computer Science. – Hammamet, Tunisia, 2016. – P. 457–462.

92. Лохте-Хольцгревен В. Методы исследования плазмы. Спектроскопия, лазеры, зонды. – Москва : Мир, 1971. – 552 с.

93. Alavi S., Khayamian T., Mostaghimi J. Conical Torch: The Next-Generation Inductively Coupled Plasma Source for Spectrochemical Analysis // *Anal. Chem.* – 2018. – Vol. 90, № 5. – P. 3036–3044.

94. Resano M., Vanhaecke F., De Loos-Vollebregt M. T. C. Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry – A critical review with focus on solid sampling and slurry analysis // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2008. – Vol. 23, № 11. – P. 1450–1475.

95. Resano M., Aramendia M., Belarra M. A. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: A tutorial review // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2014. – Vol. 29, № 12. – P. 2229–2250.

96. Медведев Н. С. Аналитические возможности метода ИСП-АЭС с искровым и электротермическим способами ввода проб : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. – Новосибирск, 2015. – 133 с.

97. Бухбиндер Г. Л. Прямое определение элементов в органических средах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. – Новосибирск, 2001. – 105 с.

98. Bings N. H., Orlandini V. N., Schaper J. N. Liquid sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry – Critical review // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2014. – Vol. 100. – P. 14–37.

99. Acon B. W., McLean J. A., Montaser A. A large bore-direct injection high efficiency nebulizer for inductively coupled plasma spectrometry // *Anal. Chem.* – 2000. – Vol. 72, № 8. – P. 1885–1893.

100. Direct injection nebulizer with replaceable capillary for micro samples analysis by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry / D. Maldonado, J. Chirinos, Z. Benzo et al. // *Microchim. Acta.* – 2008. – Vol. 162, № 1–2. – P. 93–99.

101. Demountable direct injection high efficiency nebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry / C. S. Westphal, K. Kahen, W. F. Rutkowski et al. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2004. – Vol. 59, № 3. – P. 353–368.

102. Todolí J. L., Mermet J. M. Evaluation of a direct injection high-efficiency nebulizer (DIHEN) by comparison with a high-efficiency nebulizer (HEN) coupled to a cyclonic spray chamber as a liquid sample introduction system for ICP-AES // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2001. – Vol. 16, № 5. – P. 514–520.

103. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. – Москва : Изд-во иностр. лит-ры, 1949. – 248 с.

104. Комплекс «Гранд-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа растворов / О. В. Пелипасов и др. // *Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»*. – Новосибирск, 2018. – С. 155–160.

105. 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.

106. Бабин С. А., Селюнин Д. О., Лабусов В. А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2019. – Т. 85, № 1–II. – С. 96–102.

107. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Программа «Атом» / В. Г. Гаранин, О. А. Неклюдов, Д. В. Петроченко и др. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2015. – Т. 81, № 1–II. – С. 121–127.

108. Пелипасов О. В., Лабусов В. А., Семёнов З. В. Идентификация молекулярных полос в атомно-эмиссионных спектрах, зарегистрированных анализаторами МАЭС, и их использование // *Материалы XII Международного*

симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности. – Новосибирск, 2012. – С. 62–71.

109. Пелипасов О. В., Лабусов В. А., Семёнов З. В. Идентификация молекулярных полос в атомно-эмиссионных спектрах, зарегистрированных анализаторами МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78, № 1–II. – С. 44–49.

110. Lofthus A. The Spectrum of Molecular Nitrogen // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1977. – Vol. 6, № 1. – P. 113–307.

111. Pearse R. W. B. 324 Band of NH // Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. – 1933. – Vol. 143, № 848. – P. 112–123.

112. Pearse R. W. B., Gaydon A. G. Identification of Molecular Spectra. – Springer US, 1950. – 280 p.

113. High-resolution continuum source molecular absorption spectrometry of nitrogen monoxide and its application for the determination of nitrate / M. D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek et al. // J. Anal. At. Spectrom. – 2010. – Vol. 25, № 2. – P. 163–168.

114. Dieke G. H., Crosswhite H. M. The ultraviolet bands of OH Fundamental data // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 1962. – Vol. 2, № 2. – P. 97–199.

115. Agilent Technologies Inc. 5991-7720EN. Agilent MP Expert Software Technical Overview. – 2017. – P. 7. – URL: <https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5990-8975EN.pdf> (дата обращения: 10.05.2019).

116. An Atlas of High Resolution Spectra of Rare Earth Elements for ICP-AES. / B. Huang, X. Wang, P. Yang et al. – 1st Edition. – Royal Society of Chemistry, 2000. – 258 p.

117. Parsons M. L., Forster A., Anderson D. Atlas of Spectral Interferences in ICP Spectroscopy. – Boston, MA : Springer US, 1980. – 644 p.

118. Аналитические возможности спектрометра «Гранд» при анализе растворов с использованием индуктивно-связанной плазмы / О. В. Пелипасов, Р. А. Лохтин, В. А. Лабусов, Н. Г. Пелевина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85, № 1–II. – С. 82–85.

119. Аналитические возможности спектрометра «Гранд» при анализе растворов с использованием индуктивно-связанной плазмы / О. В. Пелипасов, Р. А. Лохтин, В. А. Лабусов, Н. Г. Пелевина // Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». – Новосибирск, 2018. – С. 161–164.

120. Спектрометр с микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа / О. В. Пелипасов и др. // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 1. – С. 24–34.

121. Design and development of a highly sensitive, field portable plasma source instrument for on-line liquid stream monitoring and real-time sample analysis / Y. Duan, Y. Su, Z. Jin et al. // Rev. Sci. Instrum. – 2000. – Vol. 71, № 3. – P. 1557–1563.

122. Agilent Technologies Inc. 5990-8975EN. ICP-OES Background and Interference Removal. – URL: [https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5991-7720EN\\_ICP-Expert\\_tech\\_overview.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5991-7720EN_ICP-Expert_tech_overview.pdf) (дата обращения: 10.05.2019).
123. Aghaei M., Bogaerts A. Particle transport through an inductively coupled plasma torch: Elemental droplet evaporation // *J. Anal. At. Spectrom.* Royal Society of Chemistry. – 2016. – Vol. 31, № 3. – P. 631–641.
124. Пелипасов О. В., Лабусов В. А., Путьмаков А. Н. Атомно-эмиссионный спектрометр с азотной микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» // *Аналитика.* – 2020. – Т. 10, № 2. – С. 140–146.
125. Corliss C. H., Bozman W. R. Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements – NBS Monograph. – Washington : US Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1962. – 562 p.
126. Occurrence of gas flow rotational motion inside the ICP torch: A computational and experimental study / M. Aghaei, L. Flamigni, H. Lindner et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2014. – Vol. 29, № 2. – P. 249–261.
127. Goncalves D. A., McSweeney T., Donati G. L. Characteristics of a resonant iris microwave-induced nitrogen plasma // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* – 2016. – Vol. 31, № 5. – P. 1097–1104.
128. Dean J. R. Practical inductively coupled plasma spectroscopy. – John Wiley & Sons, 2005. – 210 p.
129. Computer simulation of argon-nitrogen and argon-oxygen inductively coupled plasmas / M. Cai, D. A. Haydar, A. Montaser et al. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* – 1997. – Vol. 52, № 3. – P. 369–386.
130. Zhang Z., Wagatsuma K. Matrix effects of easily ionizable elements and nitric acid in high-power microwave-induced nitrogen plasma atomic emission spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* – 2002. – Vol. 57, № 8. – P. 1247–1257.
131. Полякова Е. В., Номероцкая Ю. Н., Сапрыкин А. И. Матричные влияния в атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой // *Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности».* – Новосибирск, 2018. – С. 62–68.
132. Multielemental Determination of As, Bi, Ge, Sb and Sn in Agricultural Samples Using Hydride Generation Coupled to Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry / R. C. Machado, C. D. B. Amaral, J. A. Nóbrega et al. // *J. Agric. Food Chem.* – 2017. – Vol. 65, № 23. – P. 4839–4842.
133. Thomas R. Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners, Third Edition (Practical Spectroscopy). – CRS Press, 2013. – 418 p.
134. Chiweshe T., Purcell W., Venter J. A. Evaluation of different internal standards for precious metals quantification // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* – 2016. – Vol. 30, № 1. – P. 55.

135. Internal Standard Method for the Determination of Au and some Platinum Group Metals Using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry / N. S. Mokgalaka, M. Resano, F. Vanhaecke et al. // *South African J. Chem.* – 2002. – Vol. 55. – P. 72–86.
136. Determination of Phosphorus in Soil by ICP-OES Using an Improved Standard Addition Method / J. Yang, J. Bai, M. Liu et al. // *J. Anal. Methods Chem.* – 2018. – Vol. 2018. – P. 1–8.
137. Multi-energy calibration applied to atomic spectrometry / A. Virgilio, D. A. Gonçalves, T. McSweeney et al. // *Anal. Chim. Acta.* – 2017. – Vol. 982. – P. 31–36.
138. Multi-energy calibration as a strategy for elemental analysis of fertilizers by microwave-induced plasma optical emission spectrometry / R. C. Machado, A. B. S. Silva, G. L. Donati et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* Royal Society of Chemistry. – 2018. – Vol. 33, № 7. – P. 1168–1172.
139. Nelms S. M. ICP Mass Spectrometry Handbook // *Journal of the American Society for Mass Spectrometry.* – 2007. – Vol. 18, № 7. – P. 1345–1346.
140. Thompson M., Ramsey M. H. Matrix effects due to calcium in inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry: Their nature, source and remedy // *Analyst.* – 1985. – Vol. 110, № 12. – P. 1413–1422.
141. Todolí J. L., Mermet J. M. Fundamentals and Practical Aspects of Nonspectroscopic Interferences in Inductively Coupled Plasma Atomic Spectrometry // *Encyclopedia of Analytical Chemistry* / eds R. A. Meyers and R.A. Meyers. – New-York : John Wiley & Sons., 2011. – P. 1–24.
142. Evaluation of calcium-, carbon- and sulfur-based non-spectral interferences in high-power MIP-OES: comparison with ICP-OES / R. Serrano, G. Grindlay, L. Gras et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2019. – Vol. 34, № 8. – P. 1611–1617.
143. Al-Ammar A. S., Barnes R. M. Correction for non-spectroscopic matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy by internal standardization using spectral lines of the same analyte // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* – 1998. – Vol. 53, № 11. – P. 1583–1593.
144. Studies on end-on-viewed microwave plasma torch atomic emission spectrometry / L. Zhao, D. Song, H. Zhang et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2000. – Vol. 15, № 8. – P. 973–978.
145. Zhang Z., Wagatsuma K. Comparison of the analytical performance of high-powered, microwave-induced air plasma and nitrogen plasma atomic emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2002. – Vol. 17, № 7. – P. 699–703.
146. Comparison of analytical performances of inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for trace analysis of bismuth and bismuth oxide / N. S. Medvedev, A. V. Shaverina, A. R. Tsygankova et al. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* – 2018. – Vol. 142. – P. 23–28.

147. Mermet J. M. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics // *Anal. Chim. Acta.* – 1991. – Vol. 250, № С. – P. 85–94.
148. Ohata M., Furuta N. Spatial characterization of emission intensities and temperatures of a high power nitrogen microwave-induced plasma // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1997. – Vol. 12, № 3. – P. 341–347.
149. Williams C. B., Jones B. T., Donati G. L. Naturally occurring molecular species used for plasma diagnostics and signal correction in microwave-induced plasma optical emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2018. – Vol. 33, № 7. – P. 1224–1232.
150. ГОСТ Р 52361–2005. Контроль объекта аналитический. Термины и определения. – Москва : Изд-во стандартов, 2005. – 19 с.
151. Martin T. D., Brockhoff C. A., Creed J. T. Method 200.7, Revision 4.4: Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. – Cincinnati, 1994. – 59 p.
152. Башилов А. В., Рогова О. Б. Атомно-эмиссионная спектрометрия микро-волновой плазмы: Позиционирование, возможности, достоинства и ограничения // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2014. – Т. 80, № 5. – С. 23–28.
153. PerkinElmer. Atomic Spectroscopy – A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System. – URL: [https://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/BRO\\_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf](https://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/BRO_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf) (дата обращения: 14.09.2018).
154. ICP-OES Technology Advancements Addresses the Axial/Radial Dilemma on Plasma Viewing While Offering Improvements in Performance. – URL: <https://www.spectro.de/landingpages/icp-oes-spectrogreen-webinar-icp-oes-technology-advancements-addresses-the-axial-radial-dilemma-on-plasma-viewing-while-offering-improvements-in-performance> (дата обращения: 03.03.2020).
155. Спектроскопические методы определения следов элементов / Дж. Вайнфорднер, Т. О. Хейвер, Р. Элсер и др. – Москва : Мир, 1979. – 494 с.
156. A microwave plasma torch assembly for atomic emission spectrometry / Q. Jin, C. Zhu, M.W. Border et al. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* – 1991. – Vol. 46, № 3. – P. 417–430.
157. Matusiewicz H., Ślachciński M. Simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by microwave induced plasma spectrometry using a quadruple-mode micro-flow ultrasonic nebulizer for in situ hydride generation with internal standardization // *Microchem. J.* – 2017. – Vol. 131. – P. 70–78.
158. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. – Москва : Наука, 1965. – 324 с.
159. Thompson M., Walsh J. N. Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. – Boston, MA : Springer US, 1989. – 327 p.

160. Vanclay E. Guidelines for Trouble Shooting and Maintenance of ICP-MS Systems. – URL: <https://www.agilent.com/cs/library/eseminars/Public/ICP%20OES%20Maintenance%20Troubleshooting.pdf> (дата обращения: 03.03.2020).
161. Gas temperature determination in microwave discharges at atmospheric pressure by using different Optical Emission Spectroscopy techniques / C. Yubero, M. C. García, M. Varo et al. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2013. – Vol. 90. – P. 61–67.
162. Is the rotational temperature of OH(A-X) for discharges in and in contact with liquids a good diagnostic for determining the gas temperature / P. Bruggeman, D.C. Schram, M. G. Kong et al. // *Plasma Process. Polym.* – 2009. – Vol. 6, № 11. – P. 751–762.
163. Nassar H., Czernichowski A. Plasma Temperature Measurements Based on the First Negative Spectrum of Nitrogen // 11th International Symposium on Plasma Chemistry. – 1993. – Vol. 1. – P. 487–492.
164. Stark broadening to determine the electron density in plasmas Centre for Plasma and Laser Engineering, The Szewalski Institute of Fluid- Department of Marine Electronics, Gdynia Maritime University / M. Jasinski, Z. Zakrzewski, J. Mizeraczyk et al. // *Int. Conf. Ozotech*. – 2007. – № 1. – P. 56–59.
165. H(Betta) Stark broadening in cold plasmas with low electron densities calibrated with Thomson scattering / J. M. Palomares, S. Hübner, E. A. D. Carbone et al. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2012. – Vol. 73. – P. 39–47.
166. Dimitrijevic M. S., Sahal-Bréchet S. Stark broadening parameter tables for neutral calcium spectral lines // *Serbian Astron. J.* – 1999. – Vol. 160. – P. 35–74.
167. Pelipasov O. V., Labusov V. A. Measurement of microwave plasma parameters // Book of abstracts, 9th International Conference on Plasma Assisted Technologies (ICPAT-9). – Russia, Saint-Peterburg, 2014. – P. 20–22.
168. Пелипасов О. В., Комин О. В. Определение температуры азотной микро-волновой плазмы атмосферного давления, образованной в резонаторах с модой  $H_{10}$  и  $H_{011}$  // Интерэкспо ГЕО-Сибирь. XIV Междунар. науч. конгр., 23–27 апреля 2018 г., Новосибирск : Междунар. науч. конф. «СибОптика-2018» : сб. материалов в 2 т. Т. 2. – Новосибирск : СГУГиТ, 2018. – С. 158–166.
169. Fuhr J. R., Wiese W. L. A Critical Compilation of Atomic Transition Probabilities for Neutral and Singly Ionized Iron // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2006. – Vol. 35, № 4. – P. 1669–1809.
170. Furuta N. Spatial profile measurement of ionization and excitation temperatures in an inductively coupled plasma // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 1985. – Vol. 40, № 8. – P. 1013–1022.
171. Zaksas N. P., Gerasimov V. A. Spectrochimica Acta Part B Consideration on excitation mechanisms in a high-power two-jet plasma // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2013. – Vol. 88. – P. 174–179.

172. Chen C. J., Li S. Z. Spectroscopic measurement of plasma gas temperature of the atmospheric-pressure microwave induced nitrogen plasma torch // *Plasma Sources Sci. Technol.* IOP Publishing, – 2015. – Vol. 24. – P. 1–10.
173. Пелипасов О. В. Использование молекулярных полос в дуговом атомно-эмиссионном спектре // *Материалы 50-й юбилейной Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс».* – Новосибирск, 2012. – С. 17–18.
174. Laux C. O. Spec AIR code. – URL: <http://www.specair-radiation.net/> (дата обращения: 09.01.2019).
175. Luque J., Crosley D. R. SRI International. LIFBASE Software Spectroscopy Tool | SRI International MP 99-009. – 1999. – URL: <https://www.sri.com/engage/products-solutions/lifbase> (дата обращения: 09.01.2019).
176. The line-by-line radiative code SPARTAN. – 2019. – URL: <http://esther.ist.utl.pt/spartan/> (дата обращения: 09.01.2019).
177. Theoretical background of optical emission spectroscopy for analysis of atmospheric pressure plasmas / T. Belmonte et al. // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2015. – Vol. 24, № 6.
178. Use of NH ( $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$ ) sonoluminescence for diagnostics of nonequilibrium plasma produced by multibubble cavitation / R. Pflieger et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 19, № 38. – P. 26272–26279.
179. Electron density and gas temperature from line broadening in an argon surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure / M. Christova et al. // *Appl. Spectrosc.* – 2004. – Vol. 58, № 9. – P. 1032–1037.
180. Characterization of a double-pass spray chamber for ICP spectrometry by computer simulation (CFD) / G. Schaldach et al. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* – 2002. – Vol. 57, № 10. – P. 1505–1520.
181. Optical Measurements of Atmospheric Pressure Direct Current He/H<sub>2</sub> Microplasma in Open Air for Surface Modification / C. Oliveira et al. // *Am. J. Condens. Matter Phys.* – 2014. – Vol. 4, № 3A. – P. 19–27.
182. Comparative Study of Rotational Temperatures in a Microwave Plasma: Oh Radical Versus N<sub>2</sub><sup>+</sup> / J. M. Workman et al. // *Appl. Spectrosc.* – 1988. – Vol. 42, № 1. – P. 96–100.
183. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. – Москва : Изд-во иностр. лит-ры, 1949. – 413 с.
184. Determination of ro-vibrational excitations of N<sub>2</sub>(B, v') and N<sub>2</sub>(C, v') states in N<sub>2</sub> microwave discharges using visible and IR spectroscopy / M. Mavadat et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 44, № 15. – P. 155207-1–10.
185. Munoz J., Margot J., Calzada M. D. Experimental study of a helium surface-wave discharge at atmospheric pressure // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 107, № 8. – P. 083304-1–8.
186. High-resolution fourier spectrometry of the <sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>+</sup> ion / F. Michaud et al. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2000. – Vol. 203, № 1. – P. 1–8.

187. Spatial Distribution of Interference Effects in Icp Emission Analysis / J. E. Roederer et al. // *Appl. Spectrosc.* – 1982. – Vol. 36, № 4. – P. 383–389.
188. Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Пелипасов О. В. Параметры плазмы источников, применяемых в эмиссионном спектральном анализе // *Материалы Всероссийской (с международным участием) конференции «Физика низкотемпературной плазмы»* : в 2 т. – Казань, 2014. – С. 326–330.
189. Пелипасов О. В., Заякина С. Б. Определение параметров СВЧ плазмы в поле  $TE_{10}$  волны, возбуждаемой магнетроном с частотой 2,45 ГГц // *Материалы VII Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии.* – Плѣс, 2014. – С. 386–390.
190. Wiese W. L., Fuhr J. R. Accurate atomic transition probabilities for hydrogen, helium, and lithium // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2009. – Vol. 38, № 3. – P. 565–719.
191. Excitation temperature in high-power nitrogen microwave-induced plasma at atmospheric pressure / K. Ogura et al. // *Appl. Spectrosc.* – 1997. – Vol. 51, № 10. – P. 1496–1499.
192. Okamoto T., Okamoto Y. Helium microwave-induced plasma at atmospheric pressure generated by okamoto cavity for nonmetal analysis // *Electron. Commun. Japan.* – 2014. – Vol. 97, № 4. – P. 1–9.
193. Characterisation of a microwave-induced plasma atomic emission spectrometry system using a modified plasma torch coupled with pneumatic and hydraulic high-pressure nebulization / A. Geiger et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1997. – Vol. 12, № 9. – P. 1087–1090.
194. *Microwave Discharges: Fundamentals and Applications* / V. Shibkov et al. // 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics. – 2007. – January. – P. 1–10.
195. High-speed photographic analysis of microwave plasma torch source behaviour / B. Yu et al. // *J. Anal. At. Spectrom. Royal Society of Chemistry.* – 2016. – Vol. 31, № 3. – P. 759–766.
196. Determination of trace Ag, Au, Ge, Pb, Sn and Te by microwave plasma torch atomic emission spectrometry coupled with an electrothermal vaporization sample introduction system / Q. Jin et al. // *Talanta.* – 1997. – Vol. 44, № 9. – P. 1605–1614.
197. Characterisation of a 9-mm torch for inductively coupled plasma mass spectrometry / B. S. Ross et. al. // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1990. – Vol. 5, № 5. – P. 351–358.
198. Шалапин В. Н., Тютюнников С. Разработка анализатора атомного состава вещества на основе нитевидного ВЧ-разряда // *Письма в ЭЧАЯ.* – 2015. – Т. 12, № 5(196). – С. 1112–1118.
199. СанПиН 2.1.4.1074–01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения (с изм. на 02.04.2018). – Москва : [б. и.], 2001. – 62 с.

200. ГОСТ Р 57165–2016. Вода. Определение содержания элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. – Москва : Стандартинформ, 2018. – 31 с.
201. Apex Desolvation Nebulizer Products and Equipment from Elemental Scientific (ESI) Environmental XPRT. – URL: <https://www.environmental-expert.com/companies/elemental-scientific-esi-49544/products/family-apex-desolvation-nebulizer-456683#apex-desolvation-nebulizer> (дата обращения: 12.01.2019).
202. CETAC TECHNOLOGIES. Technical Note. Enhanced Detection of Trace Elements Using a Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometer (MP-AES) Coupled with an Ultrasonic Nebulizer. – P. 3. – URL: [www.ccservices.ru/upload/articles/MP\\_ultrasonicTN\\_U5007.pdf](http://www.ccservices.ru/upload/articles/MP_ultrasonicTN_U5007.pdf) (дата обращения: 18.11.2019).
203. Казимиров В. И., Зорин А. Д., Занозина В. Ф. Исследование бездымных порохов на содержание меди, сурьмы, свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии с непламенной атомизацией // Аналитика и контроль. – 2005. – Т. 9, № 1. – С. 53–57.
204. Казимиров В. И. Обнаружение компонентов продуктов выстрела на объектах-носителях комплексом инструментальных методов : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. – Нижний Новгород, 2009. – 129 с.
205. ГОСТ Р 17261–2008. Цинк. Методы атомно-эмиссионного спектрального анализа. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 19 с.
206. Prominent spectral lines for analytical atomic emission spectrometry with an Ar-N<sub>2</sub> inductively coupled plasma / A. Montaser et al. // Appl. Spectrosc. – 1986. – Vol. 40, № 4. – P. 473–477.
207. Определение РЗЭ в азотнокислых растворах с высоким содержанием урана и макрокомпонентов / Ю. А. Наумова, Н. В. Сапожникова, О. Н. Егорова, А. А. Лумпов // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70, № 4. – С. 389–398.
208. Терентьева Н. Г., Тогушаков С. А., Ширькалова О. А. Определение продуктов деления и примесей в растворах-имитаторах отработавшего ядерного топлива методом атомно-эмиссионной спектроскопии // Аналитика. – 2020. – Vol. 10, № 6. – P. 490–496.
209. Signal correction using molecular species to improve biodiesel analysis by microwave-induced plasma optical emission spectrometry / K. L. Lowery, T. McSweeney, S. P. Adhikari et al. // Microchem. J. – 2016. – Vol. 129. – P. 58–62.
210. A simple dilute-and-shoot procedure for Si determination in diesel and biodiesel by microwave-induced plasma optical emission spectrometry / R. S. Amais, G. L. Donati, D. Schiavo, J. A. Nobrega // Microchem. J. – 2013. – Vol. 106. – P. 318–322.
211. Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry / G. L. Donati, R. S. Amais, D. Schiavo, J. A. Nobrega // J. Anal. At. Spectrom. – 2013. – Vol. 28. – P. 755–759.

212. Trace Element Analysis of Fusel Oil by Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry / D. A. Goncalves et al. // *Curr. Anal. Chem.* – 2017. – Vol. 13. – P. 474–479.
213. A green single-tube sample preparation method for wear metal determination in lubricating oil by microwave induced plasma with optical emission spectrometry / S. M. Azcarate, L. P. Langhoff, J. M. Camina, M. Savio // *Talanta.* – 2019. – Vol. 195. – P. 573–579.
214. Elemental Analysis of Crude Oils Using Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy / J. Nelson et al. // *Energy Fuels.* – 2015. – Vol. 29. – P. 5587–5594.
215. Ozbek N., Koca M., Akman S. A Practical Method for the Determination of Al, B, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb and Zn in Different Types of Vinegars by Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry // *Food Anal. Methods.* – 2016. – Vol. 9. – P. 2246–2250.
216. Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer / W. Li, P. Simmons, D. Shrader, T. J. Herrman, S. Y. Dai // *Talanta.* – 2013. – Vol. 112. – P. 43–48.
217. A comparative study of sample dissolution techniques and plasma-based instruments for the precise and accurate quantification of REEs in mineral matrices / L. Whitty-Léveillé, K. Turgeon, C. Bazin, D. Larivrière // *Anal. Chim. Acta.* – 2017. – Vol. 961. – P. 33–41.
218. Determination of total concentration and bioaccessible fraction of metals in infant cereals by MIP OES / A. O. Souza, C. C. Pereira, A. I. Heling, E. Q. Oreste, S. Cadore, A. S. Ribeiro, M. A. Vieira // *J. Food Compos. Anal.* – 2019. – Vol. 77. – P. 60–65.
219. Total arsenic analysis in Californian wines with hydride generation – microwave plasma – atomic emission spectroscopy (HG-MP-AES) / C. K. Tanabe, H. Hopfer, G. Gilleland, A. Liba, S. E. Ebeler, J. Nelson // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2016. – Vol. 31. – P. 1223–1227.
220. Determination of heavy metals in leather and fur by microwave plasma-atomic emission spectrometry / Y. Zhao et al. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* – 2015. – Vol. 112. – P. 6–9.
221. Fast ultrasound-assisted treatment of inorganic fertilizers for mercury determination by atomic absorption spectrometry and microwave-induced plasma spectrometry with the aid of the cold-vapor technique / A. F. Lima, M. C. da Costa, D. C. Ferreira, E. M. Richter, R. A. Munoz // *Microchem. J.* – 2015. – Vol. 118. – P. 40–44.
222. Savoie J., St-Louis R., Clément M. Facilitating local analysis in northern regions: microwave plasma-atomic emission spectrometry for mercury determination in wild Atlantic salmon // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* – 2018. – Vol. 98. – P. 582–591.
223. Multielement Determination of Trace Heavy Metals in Water by Microwave-Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry after Extraction in Unconventional

Single-Salt Aqueous Biphasic System / S. Smirnova, T. Samarina, D. Ilin, I. V. Pletnev // *Anal. Chem.* – 2018. – Vol. 90. – P. 6323–6331.

224. Determination of SeMet and Se(IV) in biofortified yeast by ion-pair reversed phase liquid chromatography-hydride generation-microwave induced nitrogen plasma atomic emission spectrometry (HPLC-HG-MP-AES) / E. Y. Barrientos, K. Wrobel, J. C. T. Guzman, A. R. C. Escobosa, K. Wrobel // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2016. – Vol. 31. – P. 203–211.

225. Development of a general acid method for the digestion of gold ore samples together with a comparison of extraction solvents for gold and determination by microwave-induced plasma-atomic emission spectrometry (MIP-AES) / W. Helmecci, E. Helmecci, L. A. Baker, Y. Wang, I. D. Brindle // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2018. – Vol. 33. – P. 1336–1344.

226. Development of a general acid method for the digestion of gold ore samples together with a comparison of extraction solvents for gold and determination by microwave-induced plasma-atomic emission spectrometry (MIP-AES) / T. O. Samarina, D. S. Volkov, I. V. Mikheev, M. A. Proskurnin // *Anal. Lett.* – 2018. – Vol. 51. – P. 659–672.

227. Lemos M. S., Cruz A. S., Dantas K. G. F. Microwave-Assisted Digestion Procedures Using Diluted Oxidant Mixture for Elemental Analysis of Crustaceans by MIP OES // *Biol. Trace Elem. Res.* – 2019. – Vol. 191. – P. 224–230.

228. Ozbek N., Ozcan M. Elemental Analysis of Tarhana by Microwave Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry // *Anal. Lett.* – 2017. – Vol. 50. – P. 2139–2146.

229. Ozbek N. Determination of 12 heavy metals in hennas by microwave induced plasma optical emission spectrometry // *JOTCSA.* – 2018. – Vol. 5. – P. 857–868.

230. Karlsson S., Sjöberg V., Ogar A. Comparison of MP-AES and ICP-MS for analysis of principal and selected trace elements in nitric acid digests of sunflower (*Helianthus annuus*) // *Talanta.* – 2015. – Vol. 135. – P. 124–132.

231. Dry ashing and microwave-induced plasma optical emission spectrometry as a fast and cost-effective strategy for trace element analysis / C. B. Williams, T. G. Wittmann, T. McSweeney, P. Elliott, B. T. Jones, G. L. Donati // *Microchem. J.* – 2017. – Vol. 132. – P. 15–19.

232. Ríos S. E. G., Peñuela G. A., Botero C. M. R. Method Validation for the Determination of Mercury, Cadmium, Lead, Arsenic, Copper, Iron, and Zinc in Fish Through Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (MIP-OES) // *Food Anal. Methods.* – 2017. – Vol. 10. – P. 3407–3414.

233. Evaluation of Mercury, Lead, Arsenic, and Cadmium in Some Species of Fish in the Atrato River Delta, Gulf of Urabá, Colombian Caribbean / S. E. G. Ríos, C. M. Ramírez, B. E. Lopez, S. M. Macías, J. Leal, C. M. Velasquez // *Water Air Soil Pollut.* – 2018. – Vol. 229, № 8. – P. 275–288.

234. Ozbek N., Akman S. Microwave plasma atomic emission spectrometric determination of Ca, K and Mg in various cheese varieties // *Food Chem.* – 2016. – Vol. 192. – P. 295–298.

235. Helmecci E., Wang Y., Brindle I. D. A novel methodology for rapid digestion of rare earth element ores and determination by microwave plasma-atomic emission spectrometry and dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Talanta*. – 2016. – Vol. 160. – P. 521–527.
236. Microwave induced plasma optical emission spectrometry in agricultural analysis / P. Niedzielski, L. Kozak, J.K. Akubowski, W. Wachowiak, J. Wybieralska // *Plant Soil Environ.* – 2016. – Vol. 62. – P. 215–221.
237. The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP-OES) in 23 elements determination in geological samples / P. Niedzielski, L. Kozak, M. Wachelka, K. Jakubowski, J. Wybieralska // *Talanta*. – 2015. – Vol. 132. – P. 591–599.
238. Standard dilution analysis of beverages by microwave-induced plasma optical emission spectrometry / D. A. Gonçalves, T. McSweeney, M. C. Santos, B. T. Jones, G. L. Donati // *Anal. Chim. Acta.* – 2016. – Vol. 909. – P. 24–29.
239. Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (MIP OES) and Standard Dilution Analysis to Determine Trace Elements in Pharmaceutical Samples / A. G. Althoff, C. B. Williams, T. McSweeney, D. A. Gonçalves, G.L. Donati // *Appl. Spectrosc.* – 2017. – Vol. 71. – P. 2692–2698.
240. Hettipathirana T. D. Determination of boron in high-temperature alloy steel using non-linear inter-element correction and microwave plasma-atomic emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2013. – Vol. 28. – P. 1242–1246.
241. UV photochemical vapor generation–nitrogen microwave induced plasma optical emission spectrometric determination of nickel / M. Deng, Y. Li, X. Jiang, X. Hou // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2018. – Vol. 33. – P. 1086–1091.
242. Bartosiak M., Giersz J., Jankowski K. Analytical monitoring of selenium nanoparticles green synthesis using photochemical vapor generation coupled with MIP-OES and UV-VIS spectrophotometry // *Microchem. J.* – 2019. – Vol. 145. – P. 1169–1175.
243. Oliveira A. F., Gonzalez M. H., Nogueira A. R. A. Use of multiple lines for improving accuracy, minimizing systematic errors from spectral interferences, and reducing matrix effects in MIP OES measurements // *Microchem. J.* – 2018. – Vol. 143. – P. 326–330.
244. Determination of major and minor elements in Mexican red wines by microwave-induced plasma optical emission spectrometry, evaluating different calibration methods and exploring potential of the obtained data in the assessment of wine provenance / T. L. Espinoza Cruz, M. Guerrero Esperanza, K. Wrobel et al. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2020. – Vol. 164. – P. 105754.
245. Arai Y., Sato S., Wagatsuma K. Comparative study on the emission spectrometric determination of manganese using nitrogen-oxygen Okamoto-cavity microwave induced plasma and argon radiofrequency inductively coupled plasma // *Microchem. J.* – 2014. – Vol. 116. – P. 135–141.

246. Determination of total arsenic and speciation analysis in Mexican maize tortillas by hydride generation – microwave plasma atomic emission spectrometry and high-performance liquid chromatography – inductively coupled plasma – mass spectrometry / M. Guerrero Esperanza et al. // *Anal. Methods.* – 2017. – Vol. 9. – P. 2059–2068.
247. Determination of Tellurium in Tellurium-Containing Organic Compounds by Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometry / A. V. Lastovka, V. P. Fadeeva, M. A. Bazhenov, V. D. Tikhova // *Mod. Chem. Appl.* – 2017. – P. 2796–2802. DOI: 10.4172/2329-6798.1000225.
248. Nanoparticles-assisted MSIS-MP-AES hydride generation determination of As and Sb / M. T. Kiryakova, E. K. Varbanova, K. K. Simitchiev, V. J. Kmetov // *Bulg. Chem. Commun.* – 2019. – Vol. 51. – P. 58–63.
249. Pita de Sá I., Higuera J. M., Costa V. C. Determination of Trace Elements in Meat and Fish Samples by MIP OES Using Solid-Phase Extraction // *Food Anal. Method.* – 2020. – Vol. 13. – P. 238–248.
250. Fujihara J., Nishimoto N. Determination of Trace Elements in Meat and Fish Samples by MIP OES Using Solid-Phase Extraction // *Microchem J.* – 2020. – Vol. 157. – P. 104992.
251. Baranyai E., Tóth C. N., Fábíán I. Elemental Analysis of Human Blood Serum by Microwave Plasma – Investigation of the Matrix Effects Caused by Sodium Using Model Solutions // *Biol. Trace Elem. Res.* – 2020. – Vol. 194. – P. 13–23.
252. Polyakova E. V., Nomerotskaya Y. N., Saprykin A. I. Determination of Zinc Impurity Composition by Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometry // *J. Anal. Chem.* – 2019. – Vol. 74. – P. 693–700.
253. Pires L. N., Dias F. S., Teixeira L. S. G. Assessing the internal standardization of the direct multi-element determination in beer samples through microwave-induced plasma optical emission spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* – 2019. – Vol. 1090. – P. 31–38.
254. Honey as an indicator of long-term environmental changes: MP-AES analysis coupled with  $^{14}\text{C}$ -based age determination of Hungarian honey samples / T. Varga, Z. Sajtos, Z. Gajdos, A. J. Timothy, M. Molnár, E. Baranyai // *Sci. Tot. Environ.* – 2020. – Vol. 736. – P. 139686.
255. Comparison of Preparation Methods for the Determination of Metals in Petroleum Fractions (1000 °F) by Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy / L. Poirier, J. Nelson, G. Gilleland, S. Wall, L. Berhane, F. Lopez-Linares // *Energy Fuels.* – 2017. – Vol. 31. – P. 7809–7815.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	3
<b>Глава I. Основные сведения о микроволновой плазме как источнике возбуждения атомно-эмиссионных спектров растворов .....</b>	<b>7</b>
1.1. История развития ИВС на основе МП .....	8
1.2. Формирование плазмы в СВЧ-поле .....	19
1.3. Модель химического состава азотной МП .....	26
1.4. Механизмы возбуждения атомов и молекул пробы в МП .....	29
<b>Глава II. Разработка и исследование источника возбуждения спектров на основе микроволновой плазмы.....</b>	<b>33</b>
2.1. Источник возбуждения спектров на основе СВЧ-плазмотрона.....	33
2.2. СВЧ-резонатор с волной $H_{011}$ .....	36
2.3. Взаимодействие газа с электромагнитным полем СВЧ-резонатора.....	51
2.4. Формирование плазмы в трехцелевой кварцевой горелке.....	56
2.5. Системы ввода пробы в плазму .....	64
<b>Глава III. Разработка и исследование спектрометра с микроволновой плазмой .....</b>	<b>71</b>
3.1. Спектральный прибор .....	71
3.2. Спектры излучения МП.....	74
3.3. Влияние параметров ИВС на интенсивность спектральных линий элементов и фона МП .....	89
3.3.1. Расход газа распылителя .....	90
3.3.2. Расход охлаждающего газа .....	95
3.3.3. Расход промежуточного газа .....	97
3.3.4. Скорость вращения перистальтического насоса .....	98
3.3.5. Влияние подводимой к МП мощности .....	99

3.4. Матричные эффекты. Коррекция матричных влияний .....	103
3.4.1. Влияние кислот .....	104
3.4.2. Влияние легкоионизируемых элементов .....	105
3.4.4. Влияние прочих элементов .....	109
3.5. Аналитические характеристики.....	113
3.5.1. Предел обнаружения.....	113
3.5.2. Диапазон линейности градуировочного графика.....	116
3.5.3. Воспроизводимость анализа .....	121
3.6. Определение параметров МП .....	123
3.6.1. Определение температуры МП по интенсивности атомных или ионных линий.....	123
3.6.2. Определение газовой температуры .....	127
3.6.3. Определение концентрации электронов в МП.....	132
3.6.4. Сравнение параметров плазмы ИВС на основе МП и ИСП.....	134
<b>Глава IV. Применение созданного спектрометра с микроволновой плазмой .....</b>	<b>137</b>
4.1. Определение элементного состава воды.....	137
4.2. Анализ токсичных и радиоактивных веществ.....	146
4.3. Определение содержания драгоценных металлов в растворах.....	150
4.4. Определение содержания Na, Ca, K, Li в технологических растворах .....	156
4.5. Определение содержания металлов износа в моторных маслах .....	160
4.6. Аттестованные методики измерений методом МП-АЭС.....	164
4.7. Применение метода МП-АЭС при анализе объектов окружающей среды.....	167
Заключение.....	185
Список принятых сокращений .....	188
Библиографический список .....	189

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

**Пелипасов Олег Владимирович  
Лабусов Владимир Александрович  
Путьмаков Анатолий Николаевич**

**АТОМНО-ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ  
С АЗОТНОЙ МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ**

**Монография**

Редактор *Е.М. Федяева*  
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*  
Художественный редактор *А.В. Ладыжская*  
Компьютерная верстка *Л.А. Веселовская*

Подписано в печать 07.07.2021  
Формат 60 × 90 1/16. Бумага офсетная  
Уч.-изд. л. 13,25. Печ. л. 13,25. Тираж 250 экз.  
Изд. № 105. Заказ № 632

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции  
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Издательство Новосибирского государственного  
технического университета  
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20  
Тел. (383) 346-31-87  
E-mail: office@publish.nstu.ru

Отпечатано в типографии  
Новосибирского государственного технического университета  
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20