



ООО «ВМК-Оптоэлектроника»  
Научный совет по аналитической химии РАН  
Институт автоматки и электрметрии СО РАН  
Новосибирский государственный технический университет

**Материалы XVI Международного симпозиума  
«Применение анализаторов МАЭС в промышленности»**

**Новосибирск, Академгородок, 14-16 августа 2018 г.**



НОВОСИБИРСК  
ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

2018

УДК 543.423:543.08:543.421  
ББК 24.4  
М 34

Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, Академгородок, 14-16 августа 2018 г. / ООО «ВМК-Оптоэлектроника» [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. – 226 с.

Материалы посвящены вопросам обеспечения качества химического анализа и его метрологическому обеспечению; разработке новых приборов и методик для атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа веществ и материалов; созданию стандартных образцов состава; применению спектральных комплексов с анализаторами МАЭС, в том числе новых – «Гранд-ААС», «Колибри-ААС» и «Гранд-СВЧ» для одновременного многоэлементного анализа растворов; «Гранд-Глобула», «Экспресс» для прямого атомно-эмиссионного анализа твёрдых металлических и порошковых проб; «Гранд Поток» для экспресс-анализа порошков методом просыпки-вдувания; «Гранд-Эксперт» для экспресс-анализа металлов и сплавов; новым линейкам фотодетекторов и анализаторам МАЭС на их основе; новым математическим методам и программному обеспечению для обработки атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров.

Представленные работы направлены на развитие приборного и методического обеспечения методов атомного спектрального анализа, в том числе нового способа одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного анализа растворов, а также перспективного способа сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа природных порошковых проб.

Для специалистов в области аналитической химии, оптического спектрального анализа, а также аспирантов и студентов старших курсов химических и физических факультетов.

Материалы публикуются в авторской редакции.

ISBN 978-5-7692-1611-4

© ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 2018  
© НСАХ РАН, 2018  
© ИАиЭ СО РАН, 2018  
© НГТУ, 2018

# КОМПЛЕКС «ГРАНД-СВЧ» ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА РАСТВОРОВ

О. В. Пелипасов<sup>1,2</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2</sup>, А. Н. Путьмаков<sup>1,2</sup>, К. Н. Чернов<sup>3</sup>,  
В. М. Боровиков<sup>1,2</sup>, И. Д. Бурумов<sup>1,2</sup>, Д. О. Селюнин<sup>1,2</sup>, В. Г. Гаранин<sup>2</sup>, И. А. Зарубин<sup>1,2</sup>

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК – Оптоэлектроника»

3 – Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН

E-mail: pelipasov@gmail.com

## Аннотация

В статье описаны аналитические возможности разработанного комплекса для АЭС анализа «Гранд-СВЧ», предназначенного для анализа опасных химических растворов с возбуждением их в микроволновой плазме. Разрабатываемый спектрометр работает на частоте 2,45 ГГц с использованием азота в качестве плазмообразующего газа.

Эмиссионная спектроскопия на основе плазменных источников возбуждения является общепринятым методом элементного анализа. Спектрометры с микроволновой плазмой на сегодняшний день уступают по своим аналитическим характеристикам источникам ИСП, однако, благодаря возможности использования атмосферного азота для создания плазмы и низкой себестоимости анализа, становятся привлекательным методом для решения ряда аналитических задач.

Авторами данной статьи были обобщены принципы получения «оптимальной» микроволновой плазмы для эффективного нагрева, испарения, атомизации и ионизации жидких проб. Однако, в результате полученная плазма имела ряд недостатков и ограничений, указанных в работе [1].

Использование СВЧ резонатора с электромагнитной модой высшего порядка позволяет сформировать плазму осесимметричной формы, аналогичной ИСП факелу (рис. 1). Подробности формирования плазмы в данной статье намеренно опущены, а упор сделан на аналитические характеристики разрабатываемого комплекса, представляющие интерес химикам-аналитикам.

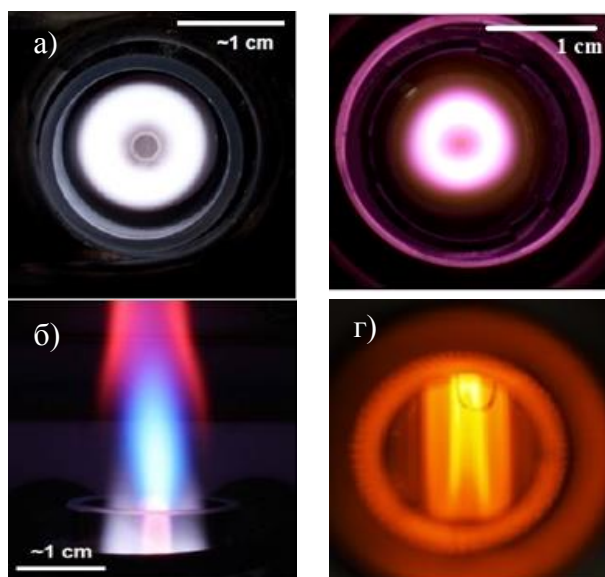


Рис. 1. Фотографии аксиального обзор ИСП плазмы – (а), радиального обзор ИСП плазмы – (б), аксиального обзора созданной микроволновой плазмы – (в) и радиального обзор микроволновой плазмы – (г).

Получаемая в разработанном и изготовленном резонаторе микроволновая плазма показана на рис. 1, где так же представлены фотографии аксиального и радиального обзора аргоновой ИСП плазмы. На фотографии видно сходство структуры ИСП и микроволновой плазмы, образованной действием переменного электромагнитного поля. Разница в толщине слоя плазмы обусловлены различием толщины скин-слоя, зависящего от частоты электромагнитного поля, возбуждающего плазму [1]. Тороидальная форма плазмы обеспечивает пространственное разделение интенсивностей аналитических линий и спектрального шума самой плазмы, обусловленного излучением плазмообразующего газа, что приводит к возможности использовать молекулярный азот в качестве плазмообразующего газов.

Для решения задачи анализа особо вредных и токсичных элементов компанией «ВМК-Оптоэлектроника» был разработан комплекс АЭС «Гранд-СВЧ», фотография которого представлена на рис. 2. Комплекс состоит из защитного химического бокса со столом и отдельно стоящего спектрометра «Гранд».

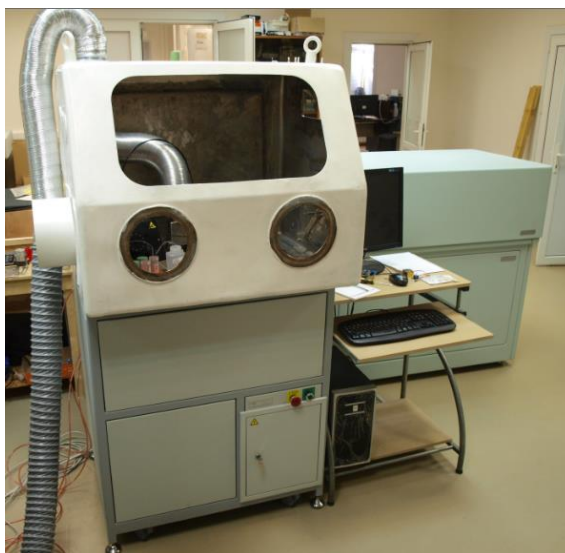


Рис. 2. Внешний вид комплекса «Гранд-СВЧ» с защитным боксом

В защитном боксе для минимизации используемого пространства и минимизации поверхностей, подвергающихся химическому заражению, размещался только резонатор и система ввода пробы, включающая держатель кварцевой горелки, горелка, распылительная камера ML180021, пневматический распылитель TR-50-A1 и 3-х канальный перистальтический насос Spetec (рис 3.).



Рис. 3. Внутреннее содержимое химического бокса, резонатор и система ввода пробы

Поджиг плазмы осуществлялся высоковольтной искрой, введённой в промежуточный поток газа горелки с впрыском порции аргона в течение 5 секунд и последующей заменой его на азот. Холодный хвост плазмы удалялся с оптического пути воздушным ножом. В измерениях использовался аксиальный обзор плазмы с горизонтально расположенной плазменной горелкой.

В качестве спектрометра использовался многоканальный спектрометр «Гранд» в модификации с двумя дифракционными решётками с 2400 шт/мм и 900 шт/мм для охватывания спектрального диапазона от 190 до 800 нм [1]. Спектр регистрируется двумя анализаторами МАЭС, состоящими из 14 кристаллов БЛПП-2000 каждый со временем интегрирования от 2 мс. Излучение в спектрометр заводилось с помощью оптоволоконного жгута-разветвителя с коэффициентом пропускания в УФ области около 0,7-0,8.

Комплекс полностью автоматизирован и позволяет пользователю управлять процессом анализа и менять настройки мощности, расходов газа с помощью компьютерной программы управления при создании метода и в процессе анализа. Основные параметры комплекса «Гранд-СВЧ» приведены в табл. 1.

Табл. 1. Параметры комплекса «Гранд-СВЧ»

Параметр	Значение
Мощность СВЧ, Вт	1000
Поток азота	
– охлаждающий, л/мин	10
– промежуточный, л/мин	0,2
– распылителя, л/мин	0,7
Обзор плазмы	Аксиальный
Скорость перистальтического насоса в режиме измерения, об/мин	10
Скорость перистальтического насоса в режиме промывки, об/мин	60
Время измерения, сек	10
Количество реплик	3
Ширина щели спектрометра, мкм	15
Время стабилизации плазмы до измерений, мин	10
Освещение входной щели спектрометра	1:1 ахромат $f = 110$ мм
Базовая экспозиция многоканального детектора, мс	От 2
Спектральный диапазон, нм	190 – 800
Спектральное разрешение, нм	0,012 (200 нм)
Температура стабилизации детектора, °С	20

Обзорный спектр плазмы, зарегистрированный анализаторами МАЭС, представлен на рис. 4. Спектр состоит из сплошного фона, молекулярных полос  $\text{OH}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$ . При введении в плазму водных растворов полосы  $\text{N}_2$  значительно уменьшаются или исчезают совсем и появляется полоса  $\text{NH}$ , образованная при диссоциации  $\text{N}_2$  до  $\text{N}_2^+$  и  $\text{N}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{OH}$  и  $\text{H}$ . Полоса  $\text{NH}$  имеет разряженную структуру и не мешает определению аналитических спектральных линий элементов.



Рис. 4. Обзорный спектр азотной микроволновой плазмы, зарегистрированный анализаторами МАЭС

Обработка измеренных спектров включала операцию вычитания спектра blank из спектра пробы. В результате вычитания получается спектр элементов пробы без молекулярных полос или других составляющих фона плазмы, что значительно облегчает выбор аналитической линии при низких содержаниях аналита в пробе и построение градуировочных графиков. Кроме операции вычитания спектра, программа «Атом» позволяет проводить коррекцию межэлементных влияний, наложений и многое другое.

На рис. 5 показаны примеры градуировочных графиков металлов, входящих в комплекты СОП: МЭС-1, МЭС-2, МЭС-3, МЭС-4, и МЭС-РЗЭ, поставляемые компанией НПО «Скат» (г. Новосибирск). Растворы готовились методом разбавления деионизированной водой с удельным сопротивлением 18 МОм·см. Аналитические линии выбирались, как правило, самые интенсивные, свободные от спектральных помех. Следует отметить, что минимальный объем пробы для измерения составляет не менее 0,5 мл при использовании вышеуказанной системы ввода пробы. Линейный динамический диапазон определения концентрации составляет, как правило,  $10^5$  по измерению одной длины волны, что соответствует диапазону ИСП спектрометров.

Долговременная стабильность аналитического сигнала на примере линии Fe 305,90 нм с концентрацией 1 мг/л, измеряемая непрерывно в течении 6 часов без использования внутреннего стандарта составляет менее 1,5 %, что является сравнимым результатом с самыми современными ИСП спектрометрами.

Пределы обнаружения определены по критерию  $3\sigma$  (табл. 2). Полученные значения пределов обнаружения не уступают единственному серийно выпускаемому спектрометру с микроволновой плазмой Agilent MP 4200, превосходят пределы обнаружения (ПО) пламенных атомно-абсорбционных спектрометров и очень близкие к современным ИСП спектрометрам. При использовании техники генерации гидридов для таких элементов как: As, Bi, Hg, Sb, Se, Te ПО снижаются на несколько порядков.

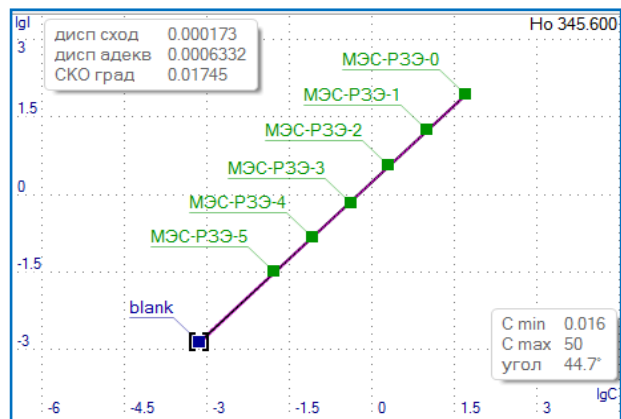
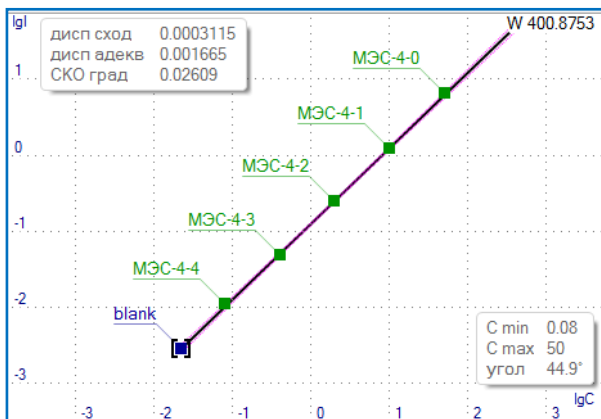
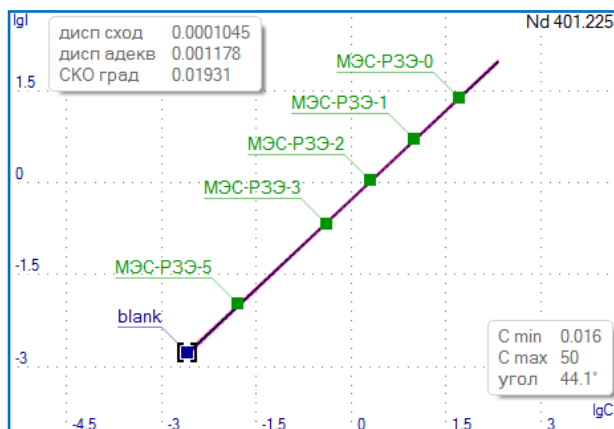
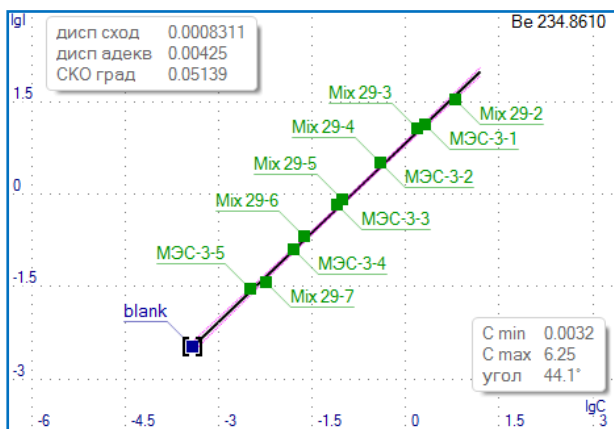
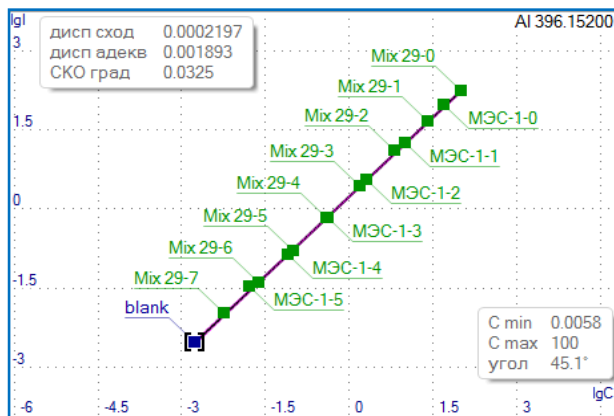
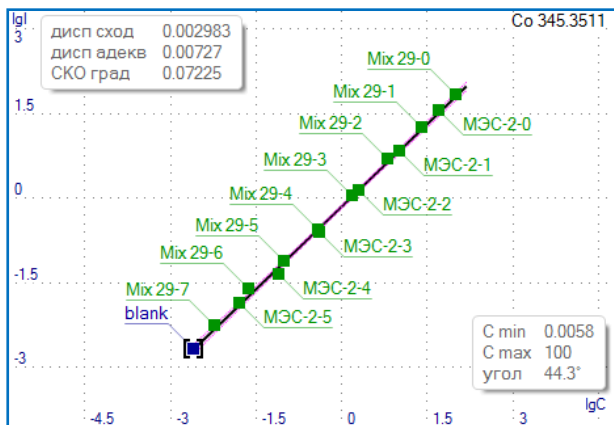


Рис. 5. Примеры градуировочных графиков различных элементов

Табл. 2. Пределы обнаружения

Элемент	$\lambda$ , нм	«Гранд-СВЧ»	Agilent MP 4100 [2]	ICP AES[3]	Flame AA [3]
Ag (I)	328,07	0,6	0,5	0,6	1,5
As (I)	234,98	52,5	60	1	150
Al (I)	396,15	1,6	1,3	1	45
B (I)	249,77	0,6	0,6	1	1000
Ba (II)	455,4	0,2	0,2	0,03	15
Be (I)	234,86	0,2	0,1	0,09	1,5
Cd (I)	228,80	1,2	1,4	0,1	0,8
Co (I)	345,35	4	–	0,2	9
Cr (I)	428,97	0,3	0,5	0,2	3
Cu (I)	324,75	0,7	0,6	0,4	1,5
Fe (II)	259,93	1,2	1,6	0,1	5
Mg (II)	279,55	0,11	0,12	0,04	0,15
Mn (II)	257,61	0,3	0,25	0,1	1,5
Ni (I)	341,47	1,8	1,3	0,5	6
Pb (I)	283,30	4,5	4,4	1	15
Sb (I)	206,83	9	12	2	45
Se (I)	196,02	6	7	2	100
V (II)	309,31	0,4	0,2	0,5	60
Zn (I)	213,85	2,8	3,2	0,2	1,5

Изготовлен СВЧ резонатор с СВЧ модой высокого порядка, позволивший получить тороидальную форму плазмы. Резонатор был использован в комплексе «Гранд-СВЧ» в качестве источника возбуждения спектров для АЭС анализа особо опасных химических элементов. Комплекс позволяет защитить человека от опасного воздействия на него как химических веществ, так и радиоактивных. Комплекс полностью автоматизирован и оснащён всеми необходимыми для непрерывной работы системами и блокировками. Спектрометр «Гранд» позволяет регистрировать одновременно весь спектральный диапазон в области от 190 до 800 нм растворов с объемом от 0,5 мл с концентрациями от единиц мкг/л до сотен мг/л. Линейный динамический диапазон определения концентрации составляет  $10^5$  по измерению одной длины волны, что соответствует диапазону ИСП спектрометров. Долговременная стабильность аналитического сигнала измеренного в течение 6 часов без использования внутреннего стандарта составляет не более 2 % ОСКО. Полученные ПО не уступают единственному серийно выпускаемому спектрометру с микроволновой плазмой компанией Agilent и практически достигают ИСП спектрометров.

### Литература

1. *Путьмаков А.Н., Пелипасов О.В., Максимов А.Ю., Боровиков В.М., Чернов К.Н.* Разработка источника микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Т. 80, № 5. – С. 23-28.
2. *Башилов А.В., Рогова О.Б.* Атомно-эмиссионная спектрометрия микроволновой плазмы: позиционирование, возможности, достоинства и ограничения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т. 81, № 1(II). – С. 117-121.
3. [Электронный ресурс]:  
[https://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/BRO\\_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf](https://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/BRO_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf)  
(дата обращения 30.07.2018)