

УДК:539.141;537.868

**ПЛАЗМЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ
В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ****С.Б. Заякина¹, Г.Н. Аношин^{1,2}, О.В. Пелипасов^{3,4}, А.В. Купцов⁵**¹Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. академика Коптюга, 3²Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2³Новосибирский Государственный Технический Университет, 630073, Новосибирск, пр. К.Маркса, 20.⁴ООО «ВМК – Оптоэлектроника», 630090, Новосибирск, пр. академика Коптюга, 1⁵Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090,

Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3

E-mail:zayak@igm.nsc.ru

Аннотация

В статье представлены параметры плазмы из разных источников возбуждения, которые мы применили для различных аналитических задач. Во многих случаях результаты анализа регулируются по параметрам плазмы из источников, применяемых для распыления и возбуждения спектра определяемого элемента.

Ключевые слова: плазменные источники, атомно-эмиссионный спектральный анализ**Введение**

Атомно- эмиссионный спектральный анализ является до сих пор самым информативным методом исследования вещества. Результаты анализа во многом определяются параметрами плазмы источников, применяемых для атомизации и возбуждения спектра определяемого элемента. В настоящей работе приводятся параметры плазмы разных источников возбуждения спектров, которые применялись нами для различных аналитических задач.

Постановка задачи

Развитие новых направлений в науке и технике (микроэлектроника, наноматериалы, оптоэлектроника) поставило на повестку дня аналитической химии задачу локального анализа, а также анализ микрообъектов, масса которых составляет десятые доли миллиграмма. В связи с этим исследовались возможности высокочастотного емкостного разряда, применение которого в аналитической практике намного слабее исследовано, по сравнению с широко распространенным индукционным разрядом, так называемой индуктивно-связанной плазмой (ICP). Из литературы [1,2] известно, что емкостные E-разряды имеют ряд преимуществ по сравнению с широко распространенными индукционными H-разрядами. E-

разряды обладают более высокой стабильностью параметров плазмы, для возбуждения и поддержания требуется гораздо меньшая мощность, а также более мягкие условия охлаждения стенок разрядной камеры, что повышает КПД и экономичность установки.

СВЧ-плазма также имеет ряд существенных преимуществ перед ICP и в ряде задач вполне может заменить индуктивно-связанную плазму. Эти источники применяются в аналитической практике для анализа растворов.

При геологических и геохимических исследованиях особый интерес вызывают установки, позволяющие проводить элементный анализ непосредственно из твердофазных порошковых образцов. Для получения достоверных результатов часто требуется проанализировать пробы большой массы, 100 мг и более. Применение системы ввода пробы в дуговой плазмотрон позволяет решить вопрос о представительности проб для геохимических исследований. Высокая температура плазмы этого источника дает возможность определять широкий круг элементов одновременно, получать интенсивные линии атомов с высоким потенциалом возбуждения, а также линии ионов. Введение порошковой пробы в зону слияния плазменных струй позволяет исключить фон от электродов, который в случае дуги постоянного тока часто ограничивает пределы обнаружения микропримесей. Большой объем зоны испарения и зоны возбуждения в сочета-

нии со сравнительно невысокой скоростью газовых потоков обуславливает полноту испарения порошков и большое время пребывания атомов в зоне возбуждения.

Описание исследуемых источников возбуждения спектров

Высокочастотный емкостной разряд (ВЧЕ-разряд)

Для исследования ВЧЕ-разряда применялась экспериментальная установка, которая состояла из генератора ВЧД-1,6-40-1, частота 40 МГц, мощность, потребляемая от сети 0,5-1,5 кВт [3,4]. Разряд зажигался в двойной водоохлаждаемой кварцевой трубке при пониженном давлении с помощью вспомогательного электрода, затем расход газа повышался и самостоятельный разряд горел при атмосферном давлении в открытой системе. Электродами служили медные кольца, подключенные параллельно подстроечному конденсатору анодного колебательного контура. Плазмообразующий газ – аргон. Для аналитических целей исследовалась контрагированная форма разряда. Для ввода пробы в плазму применялся пневматический распылитель оригинальной конструкции, позволяющий работать с малыми объемами проб и обеспечивающий малый расход раствора (0,05-0,1 мл/мин). Крупность капель аэрозоля не превышала 10 мкм.

СВЧ плазма [5]

В качестве источника СВЧ поля использовался магнетрон OM75S компании Samsung Electronics, работающий на частоте 2450 МГц. Номинальная мощность магнетрона составляет 750 Вт. Так как магнетрон используется для долговременной работы при высоких уровнях мощности ~ 700-1500 Вт, были предприняты меры для улучшения его охлаждения. Питание магнетрона осуществлялось от модернизированного генератора «Везувий-3» [6]. Для передачи высокочастотной энергии магнетрона в плазму использовался прямоугольный волновод, в котором возбуждается TE₁₀ мода. В максимуме электрического поля расположена разрядная камера, представляющая собой кварцевую трубку, внутри которой находится плазмообразующий газ – аргон. Эффективное поглощение микроволновой энергии плазмой

происходит в максимуме электрического поля установившейся моды TE₁₀. Регистрация спектров плазмы осуществлялась с помощью спектрометра высокого разрешения «Экспресс», [7], оснащенного системой регистрации спектров МАЭС [8].

Дуговой двухструйный плазмотрон [9,10]

В экспериментальную установку входят следующие основные блоки (рис.1):

- ✓ источник возбуждения спектров: аргонный дуговой двухструйный плазмотрон (ДДП),
- ✓ спектрографы ДФС-458С и ДФС-8,
- ✓ система регистрации спектров: многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС,
- ✓ компьютер и программное обеспечение «Атом».

Дуговой двухструйный плазмотрон разработан ООО «ВМК-Оптоэлектроника» и изготовлен для Института геологии и минералогии СО РАН.

Технические характеристики ДДП:

- мощность, кВт до 12,
- максимальный ток дуги, А 120,
- напряжение на дуге, В до 100,
- расход охлаждающей воды, г/с 100 – 150,
- расход рабочего газа (Ar), г/с $\geq 0,05$, в том числе расходы газов (л/мин):
- плазмообразующего 4-5,
- транспортирующего пробу 0.8-1.0.

Плазменный факел ДДП расположен на оптической оси двух дифракционных спектрографов ДФС-8 ($\Delta\lambda/l = 0.3$ нм/мм) и ДФС – 458 ($\Delta\lambda / l = 0.48$ нм/мм) (рис.2). Применение двух спектрографов позволяет одновременно регистрировать разные участки спектра с различным разрешением, исключая наложения от матричных элементов. Для регистрации спектров использовали многоканальные анализаторы спектров МАЭС [8].

Для одновременного определения большой группы элементов, включая золото, серебро и платиновые металлы были выбраны следующие условия [11]: сила тока – 90 А, расход аргона для образования плазмы 2 л/мин, для подачи порошка 0,8 – 1, л/мин, время регистрации 6 с.

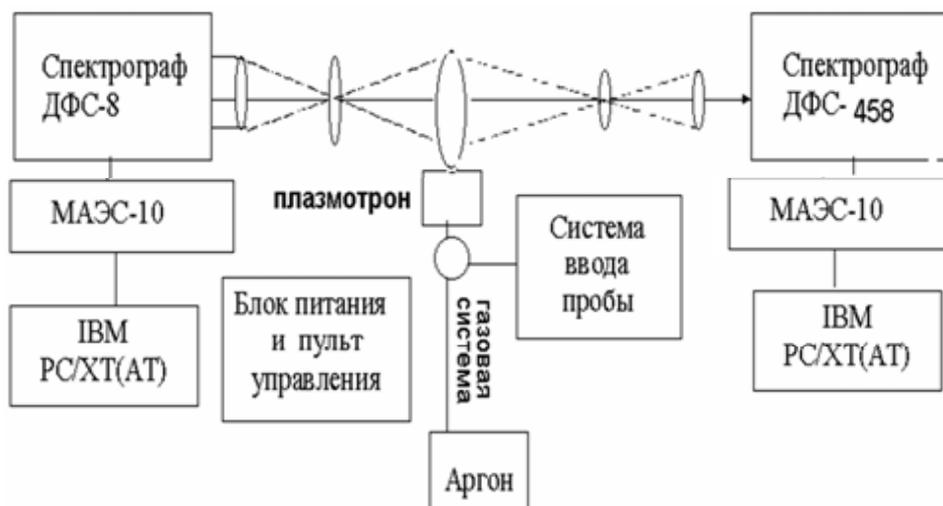
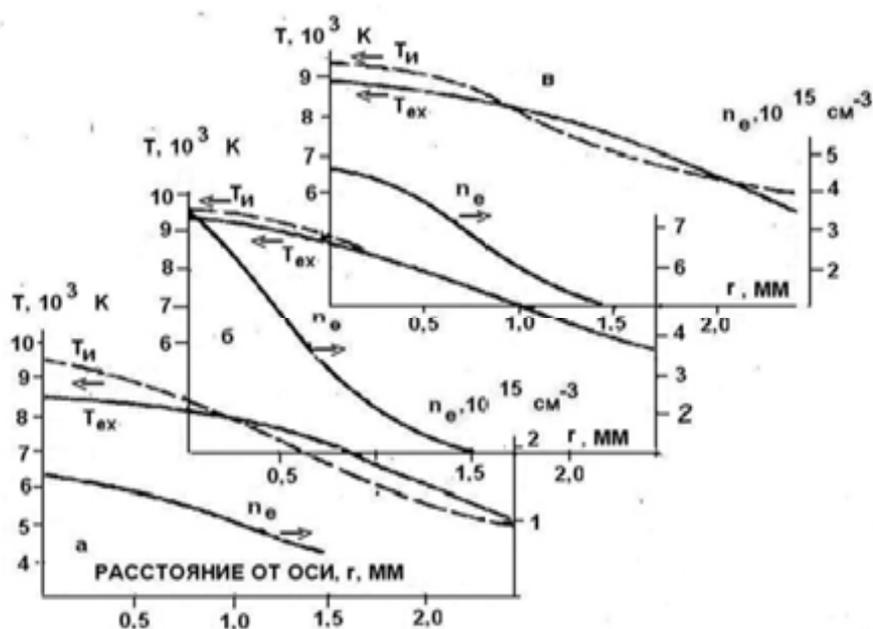


Рис. 1. Схема экспериментальной установки с дуговым плазмотроном.



а – сечение на входе в плазмотрон, б – середина разрядной камеры, в – сечение на выходе из плазмотрона

Рис. 2. Пространственное распределение параметров плазмы ВЧЕ-разряда.

Распределение температуры и концентрации электронов в ВЧЕ-разряде

В высокочастотном емкостном разряде T_a определяли по группе линий аргона Ag I 415.8 нм, I 425.1 нм, I 425.9 нм, I 426.6 нм, I 427.2 нм, I 430.0 нм, I 434.5 нм.

$T_{и}$ определяли по относительной интенсивности ионных линий железа. Концентрация электронов в плазме ВЧЕ-разряда определялась по штарковскому уширению линии водорода H_{β} . Оценка суммарного вклада аппаратного и доплеровского уширения линии H_{β}

показала, что обеими этими величинами можно пренебречь без заметного ухудшения точности определения концентрации электронов [14].

Для получения локальных значений параметров плазмы ВЧЕ-разряда измеренные интегральные значения интенсивностей спектральных линий пересчитывали в локальные излучательные способности по методу обращения уравнения Абеля, используя статистическую регуляризацию.

Измерения интегральных интенсивностей спектральных линий аргона и контура H_{β} с по-

следующим пересчетом их в локальные значения, проведенные в различных сечениях ВЧЕ-разряда, позволили восстановить пространственные распределения параметров. Результаты спектральной диагностики (рис. 2) показали, что контрагированный ВЧЕ-разряд имеет параметры плазмы, отличные от дуги постоянного тока и индуктивно-связанной плазмы [3].

Концентрация электронов в различных сечениях ВЧЕ-плазматрона увеличивается от $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в периферийных зонах разряда до $(5-7) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в приосевых областях. Для применяемых газовых режимов характерно повышение концентрации электронов с увеличением расхода аргона.

Радиальные распределения температуры имеют максимум на оси разряда. Температура меняется от 9800-9500 К на оси разряда до 5500-4500 К на периферии зоны возбуждения. При увеличении расхода аргона расширяется зона высоких температур, а градиент распределения в приосевых зонах уменьшается.

Проведенные оценки [3,4] показали, что для приосевых зон плазмы достаточно хорошо выполняются критерии достоверности модели

локального термодинамического равновесия [15,16].

Определение температуры и плотности электронов в СВЧ-плазме

Плотность электронов n_e определяли из (половины) полуширины линии H_β , пользуясь, выражением для линии $H_\beta = 486,13748 \text{ нм}$ [17].

$$n_e = 10^{16.578} (\Delta\lambda (H_\beta))^{\square 1.478 - 0.144 \text{ Log } \square (\Delta\lambda (H_\beta))} T_e^{-0.1265}$$

Формула справедлива для интервала температур T_e 5000 – 20000 К и концентрации n_e от $3,16 \cdot 10^{14}$ до $3,16 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и дает ошибку 5%. Полученные значения концентрации электронов для различного состава плазмы приведены в таблице 1. Для определения температуры СВЧ-плазмы использовались спектральные линии Ar(I), Fe(I), Fe(II), Cu(II). Результаты расчетов для различных пар Fe(I) ($E_n - 7,87 \text{ эВ}$), Fe(II) ($E_n - 16 \text{ эВ}$), Cu(II) ($E_n - 20,291 \text{ эВ}$) приведены в таблице 2. Вероятности переходов взяты из работ [18-20].

Таблица 1. Влияние химического состава плазмы на концентрацию электронов

Состав плазмы	$n_e, \text{ см}^{-3}$
«чистая» аргоновая плазма	$3,25 \cdot 10^{14}$
Введена дистиллированная вода	$4,00 \cdot 10^{14}$
Введен раствор ($C_{\text{Fe}} = 100 \text{ ppm}$)	$1,48 \cdot 10^{15}$

Э-г	$\lambda, \text{ нм}$	T, К	$\Delta E, \text{ эВ}$
Fe(I)	217,80-367,99	6152	2,2
	217,80-364,78	6122	1,3
	217,80-248,32	6641	0,7
Fe(II)	249,32-259,83	6485	2,6
	249,32-240,48	6657	2,2
	253,89-258,58	6173	2,6
	253,89-241,05	6240	2,1
	259,83-253,89	6338	2,6
Cu(II)	203,58-213,50	6334	0,6
Ar(I)	по графику	5600	–
Тср. $\approx 6200 \pm 300 \text{ К}$			

Проведенные исследования показали, что плазма, находящаяся в СВЧ поле с частотой 2,45 ГГц, имеет состояние близкое к ЛТР. При введении в плазму аэрозоля, диаметр плазмы уменьшается до $\sim 2 \text{ мм}$. Температура тяжелых частиц в центре плазмоида составляет порядка 5000-6000 К.

Параметры плазмы дугового двухструйного плазматрона

В настоящее время нет достаточно убедительного способа для расчета оптимальных условий проведения анализа по известным характеристикам плазматрона. В конкретных условиях необходимо экспериментально изучать влияние параметров работы плазматрона

на аналитические характеристики методики анализа разнообразных объектов. Нами исследовано влияние параметров плазмотрона на распределения температуры по оси плазменного факела и интенсивностей аналитических линий. Изменяли угол между электродными головками и расход плазмообразующего газа. Как показали наши измерения, при уменьшении угла между электродными головками мак-

симум в распределении температуры удаляется от основания факела, и максимальная температура понижается (рис. 3).

Исследования показали, что максимальные интенсивности линий серебра, платины и палладия достигаются при максимально возможном для данной конструкции плазмотрона угле между электродами.



Рис. 3. Распределения температуры по оси плазменного факела ДДП при разных углах между плазменными струями.

Проведенные исследования позволили выбрать оптимальный угол между электродными головками в 80° , для большинства аналитических линий при этом наблюдается существенное увеличение интенсивности.

Влияние расхода плазмообразующего газа на распределение температуры и интенсивностей аналитических линий для плазмотрона ДДП проведено при оптимальном угле между электродными головками в 80° .

Из рис. 4 видно, что при уменьшении расхода плазмообразующего газа в плазмотроне ДДП температура повышается от основания факела до зоны слияния примерно на $800 - 1000$ К по сравнению с расходом 5 л/мин. Зона высоких температур при расходе 4 л/мин смещается к основанию факела. В периферийных зонах факела ($H > 15$ мм) наблюдается несколько большая нестабильность по сравнению с расходом 5 л/мин. Изменение расхода плазмообразующего газа существенно сказы-

вается на интенсивностях спектральных линий. Усиление интенсивности линий при уменьшении расхода плазмообразующего газа наблюдается для всех благородных металлов. При расходе 4 л/мин максимальные значения интенсивностей линий, находятся ближе к основанию факела, чем в распределениях при расходе 5 л/мин.

В результате исследований влияния параметров ДДП на интенсивности спектральных линий и применения математического метода планирования эксперимента выбраны оптимальные условия проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Применение плазмотрона новой конструкции и системы регистрации МАЭС, а также модернизация спектрографа существенно расширили информативность атомно-эмиссионного спектрального метода анализа [21].

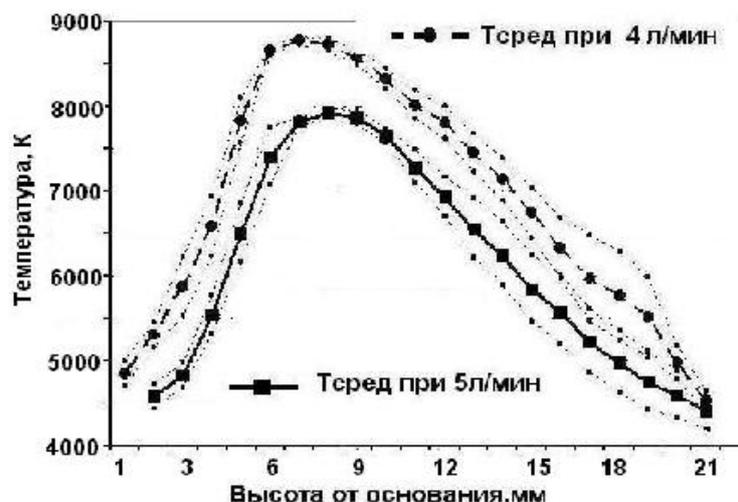


Рис. 4. Сравнение распределений температур ДДП при расходах плазмообразующего газа 4 л/мин и 5 л/мин. Средние значения приведены с симметричными границами доверительного интервала Δ для уровня значимости $\alpha = 0,05$.

Литература

1. Рыкалин Н.Н., Кулагин И.Д. Сорокин Л.М. Гугняк А.Б. // Физика и химия обработки материалов. 1975. Вып.5. С. 5
2. Звягинцев А.В., Митин Р.В., Прядкин К.К. // Журн. Техн. Физики. 1975. Т. 45. С. 278.
3. Заякина С.Б., Дамен Ф.И., Юделевич И.Г. //Высокочистые вещества, 1994, № 1, с.120 – 129
4. Заякина С.Б. // Аналитика и контроль, 2005 № 4 с.125-140
5. Пелипасов О.В., Максимов А.Ю., Путьмаков А.Н. // Труды XIII Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2013, с. 51-58
6. Боровиков В.М., Петроченко Д.В., Путьмаков А.Н., Селюнин Д.О. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С.62-66
7. Путьмаков А.Н., Попков В.А., Печурин В.И. // Труды X Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2009, с 74-75
8. Лабусов В.А., Попов В.И., Путьмаков А.Н., и др. // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 2. С. 110-115
9. Заякина С.Б., Аношин Г.Н, Митькин В.Н., Миронов А.Г.//Заводская лаборатория. 2007, Спец.выпуск, стр.73-79
10. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. // Химия высоких энергий, 2007, том 41, №4 С. 319-324
11. Zayakina S.B., Mitkin V.N., Anoshin G.N. // Spectrochimica Acta, Part B 58 .2003. Pp.311 – 328
12. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. // Заводская лаб., 2011, т. 77, № 3 с. 66-70
13. Заякина С.Б., Пикалов В.В. // Вопросы газодинамики. Новосибирск: ИТПМ, 1975. С.266
14. Заякина С.Б., Пикалов В.В., Преображенский Н.Г.// Физическая газодинамика. Новосибирск: ИТПМ,1976. С.176
15. Грим Г. Спектроскопия плазмы. М.: Атомиздат,1969.
16. Макуиртер Р. // Диагностика плазмы./ Под ред. Р. Хаддлстоуна и С. Леонарда. М.: Мир,1967
17. Yubero C., Garcia M.C., Calzada M.D. //Spectr. Acta. Part B Atomic Spectr, 01.2006
18. Corliss, C.H., Shumaker, J.B. // J. Res. Nat. Bur. Stand. Sec. A: Phys. Ch., Vol. 71A, №6, 1967, p. 575
19. Corliss C.H. // National Bureau of Standards. Monograph, Hardcover, 1962
20. Fuhr J. R. and Wiese W. L. A //JPCRD 35(4) pp. 1669-1809 (2006)
21. Заякина С. Б.и Аношин Г. Н. Дуговой двухструйный плазмотрон в аналитической спектроскопии /Lambert Academic Publishing, Saarbrucken (Германия) 2013.261с. ISBN 978-3-659-48938-9

PLASMA SOURCES APPLIED IN ATOMIC-EMISSION SPECTRAL ANALYSIS

S.B. Zayakina¹, G.N. Anoshin^{1,2}, O.V. Pelipasov^{3,4}, A.V. Kupzov⁵

¹Institute of Geology and Mineralogy V.S. Soboleva SB RAS

²Novosibirsk State University

³Novosibirsk State Technical University

⁴LLC "VMK - Optoelectronics"

⁵Institute of Inorganic Chemistry A.V. Nikolaev SB RAS

E-mail:zayak@igm.nsc.ru

Abstract

The paper presents parameters of plasma from different excitation sources, which we applied for different analytical problems. The analytical results are governed, in many instances, by parameters of plasma from sources applied for atomization and excitation of the spectrum of element being determined.

Keywords: Plasma sources, Atomic emission spectral analysis

АТОМДЫ-ЭМИССИОНДЫ СПЕКТРЛІК ТАЛДАУДА ҚОЛДАНЫЛАТЫН ПЛАЗМА КӨЗДЕРІ

С.Б. Заякина¹, Г.Н. Аношин^{1,2}, О.В. Пелипасов^{3,4}, А.В. Кушцов⁵

¹В.С.Соболев атындағы Геология және минералогия институты СБ РФА

²Новосібір мемлекеттік университеті

³Новосібір мемлекеттік техникалық университеті

⁴ООО «ВМК – Оптоэлектроника»

⁵А.В. Николаев атындағы Бейорганикалық химия институты СБ РФА

E-mail:zayak@igm.nsc.ru

Аннотация

Бұл мақалада әр түрлі аналитикалық есептер үшін қолданылатын түрлі қоздыру көздерінен алынған плазма параметрлері көрсетілген. Көптеген жағдайларда анализ нәтижелері анықталатын элементтің козу спектрі және тозаңдау үшін қолданылатын плазма көзінің параметрлері бойынша реттеледі.

Түйінді сөздер: плазмалық көздері, атомдық-эмиссиялық спектральдық талдау