

УДК 543.423:543.08

## РАЗРАБОТКА ИСТОЧНИКА СВЧ ПЛАЗМЫ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА РАСТВОРОВ

© А. Н. Путьмаков<sup>1,2</sup>, О. В. Пелипасов<sup>1,2,3</sup>, А. Ю. Максимов<sup>2</sup>,  
В. М. Боровиков<sup>1,2</sup>, К. Н. Чернов<sup>4</sup>

*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Описан экспериментальный образец источника СВЧ плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов. В качестве генератора СВЧ энергии использован магнетрон с частотой 2,45 ГГц и мощностью 750 Вт. Плазмообразующим газом является аргон с расходом до 3 л/мин. Температура плазмы с водным аэрозолем составляет 4500 К. Прибор пригоден для анализа водных растворов.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; СВЧ плазма; источник возбуждения спектров; магнетрон; температура плазмы; электронная плотность.

Возможности атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) во многом определяются источниками возбуждения спектров. Необходимость различных источников возбуждения для АЭС диктуется многообразием аналитических задач, которые решаются спектральными методами, и различными агрегатными состояниями анализируемого вещества (твердое, жидкое, газообразное). Для анализа жидких образцов в АЭС широко используется аргонная индуктивно-связанная плазма (ИСП). Для питания ИСП плазмотрона применяют мощные высокочастотные генераторы (рабочая частота 27 МГц или 40 МГц), мощность которых обычно составляет 1 – 2 кВт. Для охлаждения кварцевой горелки и формирования плазмоида используют поток аргона особой чистоты с расходом до 20 л/мин, что является существенным недостатком таких источников возбуждения. Высокочастотная катушка — индуктор требует водяного охлаждения и с течением времени приходит в негодность из-за процессов окисления. ИСП чувствительна к попаданию в разряд крупнодисперсного аэрозоля, содержащего большую массовую долю жидкости. Для снижения влияния крупных капель аэрозоля на температуру плазмы и повышения воспроизводимости результатов анализа используют распылительные камеры, в которых происходит сепарация аэрозоля на небольшое количество мелкодисперсных капель, поступающее в плазму, и сконденсировавшийся остаток, который попадает в отходы.

Различные группы исследователей неоднократно предпринимали попытки разработки СВЧ плаз-

трона для спектрального анализа [1, 2]. Использование мощных (свыше 2 кВт) и дорогих магнетронов для генерирования СВЧ энергии, а также большой расход плазмообразующего газа не привели к широкому распространению таких источников возбуждения. На рынке аналитического оборудования для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов с 2011 г. появился коммерчески доступный источник СВЧ плазмы [3]. В качестве источника электромагнитной энергии использован широко распространенный магнетрон с частотой 2,45 ГГц, плазмообразующим газом служит азот. Использование в плазмотроне уменьшенной классической горелки Фассела привело к определенным ограничениям. Для охлаждения горелки потребовался поток газа с большим массовым расходом. Введение химически активной пробы приводит к быстрому разрушению горелки.

При анализе растворов с применением СВЧ плазмотронов могут быть достигнуты умеренные пределы обнаружения (рис. 1). Конкурентным преимуществом СВЧ в сравнении с ИСП может стать, например, снижение стоимости анализа за счет уменьшения потребления аргона и других факторов.

В настоящее время стали доступны недорогие надежные магнетроны, использование которых с горелками простой конструкции позволит создать надежный источник возбуждения спектров для решения ряда аналитических задач, не требующих сверхнизких пределов обнаружения. Возможно также уменьшение количеств расходуемого газа и анализируемой пробы за счет непосредственного впрыска пробы в плазму, что позволит применить замкнутую систему удаления продуктов горения из горелки при анализе опасных веществ и снизить экономические затраты на проведение рутинного АЭС анализа.

Целью работы является информирование специалистов о состоянии разработки источника возбужде-

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

<sup>4</sup> Институт ядерной физики, г. Новосибирск, Россия.

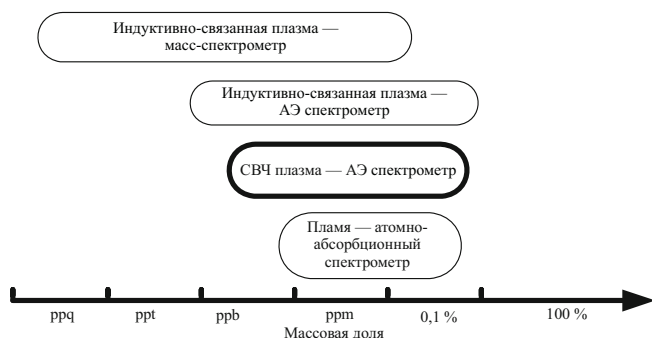


Рис. 1. Позиционирование приборов на рынке атомно-эмиссионных (АЭ) спектрометров [3]

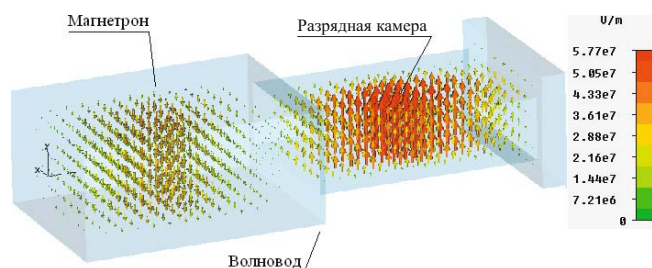


Рис. 2. Распределение электромагнитного поля с частотой 2,45 ГГц внутри волновода, полученное при моделировании с помощью программы ANSYS HFSS (стрелками отмечены векторы напряженности электрического поля  $E$ )

ния спектров на основе СВЧ плазмы, его структуре, температуре и электронной плотности получаемой плазмы, а также о первых результатах испытания источника в анализе водных растворов.

В качестве источника СВЧ плазмы был выбран распространенный и надежный магнетрон с частотой 2,45 ГГц, широко применяемый в микроволновых печах, с номинальной мощностью 750 Вт. Питание маг-

Таблица 1. Основные параметры экспериментальной установки СВЧ плазмы

| Параметр                           | Значение                        |
|------------------------------------|---------------------------------|
| Рабочая мощность, Вт               | 200 – 800                       |
| Частота, МГц                       | 2450                            |
| Плазмообразующий газ               | Ar, He, N <sub>2</sub> , воздух |
| Расход газа, л/мин (Ar):           |                                 |
| плазмообразующий                   | 3                               |
| распылительный                     | 0,5                             |
| Тип распылителя                    | Пневматический                  |
| Расход пробы, мл/мин               | 0,1 – 2                         |
| Размер плазмы, мм                  | Ø3 × 60                         |
| Температура, К                     | 4500                            |
| Спектрометр                        | Экспресс                        |
| Спектральный диапазон, нм          | 190 – 350, 390 – 550            |
| Спектральное разрешение, нм        | 0,016                           |
| Обратная линейная дисперсия, нм/мм | 0,55                            |
| Тип детектора                      | Линейка фотодиодов              |
| Размер фотодиода, мкм              | 12,5 × 1000                     |

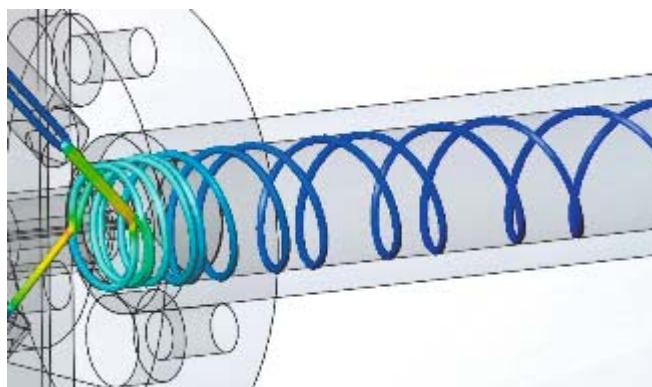


Рис. 3. Результаты моделирования потока аргона, участвующего в формировании плазменного шнура, в программе ANSYS Fluent

нетрона осуществлялось от модернизированного генератора «Везувий-3» [4]. Магнетрон в волноводе возбуждает моду  $TE_{10}$  (рис. 2). В максимум электрического поля помещена разрядная камера, представляющая собой кварцевую трубку. СВЧ энергия в разрядной камере поглощается свободными электронами, которые впоследствии передают энергию атомам и молекулам посредством упругих (тяжелые частицы нагреваются) и неупругих столкновений (например, возбуждение, ионизация и диссоциация). Настройка и согласование магнетрона с плазмой осуществляются с помощью резонансной диафрагмы и торцевых стенок волновода.

Важным условием формирования плазмы необходимой формы является наличие высоких поперечных градиентов давления и плотности газа в разрядной камере (рис. 3). Для формирования плазменного шнура и охлаждения стенок кварцевой трубки расход газа достигает 3 л/мин, при этом диаметр плазмонда составляет от 4 до 2 мм в зависимости от подводимой мощности и от количества вводимого в плазму холодного аэрозоля с пробой.

Спектры плазмы регистрировали с помощью спектрометра «Экспресс» [5], оснащенного анализатором МАЭС [6]. Изображение плазмы фокусировалось на входную щель спектрометра с помощью конденсора с  $f = 75$  мм. Все зарегистрированные спектры обрабатывали в программе «Атом 3.3».

Для ввода анализируемой пробы в СВЧ плазму и создания мелкодисперсного аэрозоля используют пневматический распылитель. Раствор в распылитель вводят с помощью одноразового сменного шприца, поршень которого приводится в движение прецизионным шаговым двигателем, что позволяет дозировать введение пробы. Непосредственный впрыск в плазму дает возможность работать с микроколичествами пробы и снизить расход распылительного газа до 1 л/мин.

Основные рабочие параметры СВЧ плазмотрона приведены в табл. 1. Видно, что рабочая мощность плазмотрона изменяется в широких пределах. Для проведения анализа или промывки тракта пробопо-

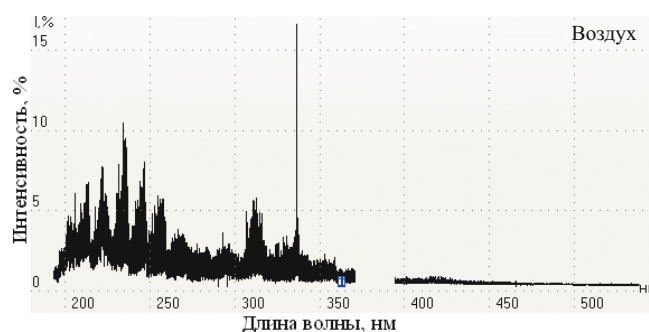


Рис. 4. Спектр воздушной СВЧ плазмы

дачи обычно используют мощность 500 – 800 Вт в непрерывном режиме генерации магнетрона, которая затем уменьшается до 200 Вт в режиме холостого хода. Согласование магнетрона с плазмой осуществляется при выбранной мощности с учетом введения в плазму аэрозоля. Оптимальная передача мощности в плазму позволяет повысить ее температуру больше, чем на 1000 К, и увеличить эффективность возбуждения образца. Так, оптимальной с точки зрения баланса размер плазмоида/температура оказалась мощность 600 Вт.

Выбор плазмообразующего газа определяется аналитической задачей, так как от него зависят температура плазмы и ее спектр. При использовании воздуха коротковолновый диапазон непригоден для измерения интенсивности аналитических линий из-за огромного количества молекулярных полос в этой области (рис. 4). Использование длинноволнового диапазона позволяет определять щелочные и щелочно-земельные элементы в пробах. Таким образом, источник воздушной СВЧ плазмы способен заменить источники возбуждения, в которых используют пламя горючих газов.

При введении водных растворов в аргонную плазму в ее спектре в диапазоне 280 – 320 нм появляются молекулярные полосы ОН, которые затрудняют определение элементов по аналитическим линиям в этой области спектра (рис. 5).

При введении добавки He в аргонную плазму наблюдается увеличение интенсивностей аналитических линий и уровня фона в несколько раз при одинаковой мощности (рис. 6).

Небольшой расход плазмообразующего газа позволил использовать замкнутую систему удаления продуктов горения: сгоревшие газы и частицы пробы из горелки удаляют с помощью водоструйного эжектора (насоса), в котором происходит смешивание их с водой.

*Определение электронной плотности и температуры плазмы.* Спектроскопические методы позволяют измерять такие важные параметры плазмы, как температура и электронная плотность. В модели локального термодинамического равновесия предполагается, что главную роль в процессах в плазме играют

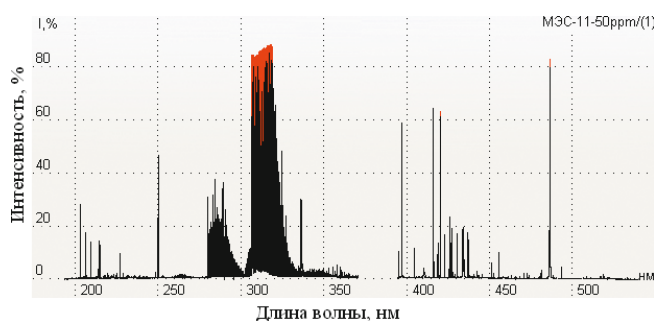


Рис. 5. Спектр аргонной СВЧ плазмы с линиями элементов пробы МЭС-11 с концентрацией 50 мг/л

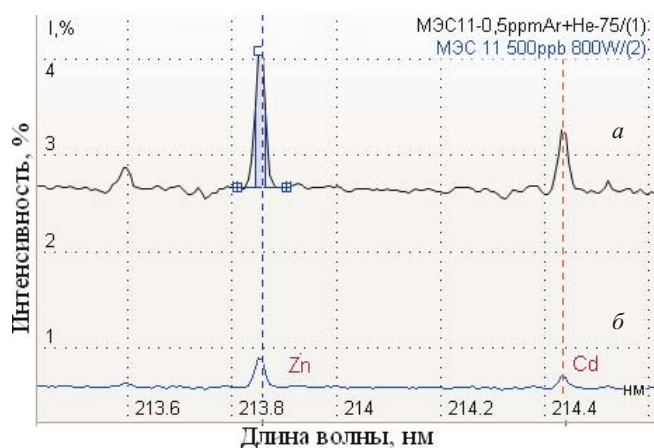


Рис. 6. Спектральные линии Zn и Cd в аргонной СВЧ плазме с добавлением гелия (а) и без добавки (б)

столкновения частиц между собой. В результате многократных столкновений и обмена энергией между частицами устанавливается некоторое статистическое распределение всех частиц плазмы по энергиям.

Методика определения температуры заключается в построении графика зависимости  $\log(I/\lambda gA)$  от  $E$  [7]. Здесь  $I$ , % — интенсивность спектральной линии;  $\lambda$ , нм — длина волны спектральной линии;  $gA$  — произведение статистического веса верхнего уровня и вероятности перехода, обычно выраженное в  $\text{с}^{-1}$ ;  $E$  — потенциал возбуждения верхнего уровня спектральной линии, эВ. Температуру (К) находим по углу наклона аппроксимирующей график прямой:

$$T = -5040/\text{tg } \alpha.$$

При существенном отклонении от максвелловского распределения в плазме экспериментальные точки на графике не будут располагаться на прямой. Это говорит о неприменимости метода. В случае неравновесной плазмы график также может иметь прямолинейный участок, но это не гарантирует наличия локального термодинамического равновесия. Для определения температуры плазмы использовали группу спектральных линий Ag с длинами волн 415,85; 418,18; 426,62; 433,35; 462,84; 518,77; 542,13 и

**Таблица 2.** Пределы обнаружения (мг/л) некоторых элементов в воде методом АЭС с использованием различных источников возбуждения спектра

| Элемент | ПДК, мг/л | СВЧ   | СВЧ (Agilent 4100 MP-AES) | ИСП (PerkinElmer Optima 7000) |
|---------|-----------|-------|---------------------------|-------------------------------|
| B       | 0,5       | 0,014 | —                         | 0,00025                       |
| Ba      | 0,1       | 0,026 | —                         | —                             |
| Cd      | 0,001     | 0,07  | 0,0014                    | 0,00007                       |
| Cr      | 0,05      | 0,08  | 0,0005                    | 0,00025                       |
| Cu      | 1,0       | 0,4   | 0,0005                    | 0,0009                        |
| Mg      | 65        | 0,01  | 0,0001                    | —                             |
| Ni      | 0,1       | 0,17  | —                         | 0,0004                        |
| Zn      | 5         | 0,008 | 0,0028                    | 0,0002                        |

545,16 нм. Вероятности переходов взяты из работы [8]. Определяли температуру плазмы при различных рабочих мощностях как с аэрозолем, так и без него.

Измерения температуры показали, что зависимости  $\log(I/\lambda/gA)$  от  $E$  для спектральных линий аргона являются практически линейными (рис. 7). Температура максимальна в центре плазмоида при мощности 600 Вт и составляет  $4500 \pm 180$  К. В смеси Ar и He температура плазмы еще выше и достигает  $\sim 5000$  К в центре плазмоида.

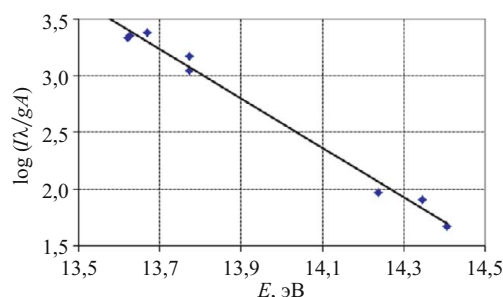
Измерения температуры методом относительных спектральных линий атомов или ионов одной степени ионизации в случае линий Fe I, Fe II и Cu I дают различные результаты, что говорит об отсутствии локального термодинамического равновесия плазмы.

По данным работы [9] электронную плотность можно определить, пользуясь выражением для линии  $H_\beta$  ( $\lambda = 486,13$  нм). Формула справедлива для интервала электронных температур  $T_e = 5000 - 20000$  К и  $n_e$  от  $3,16 \cdot 10^{14}$  до  $3,16 \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$  и дает ошибку 5 %:

$$n_e = 10^{16,578} (\Delta\lambda)^{1,478-0,144\log(\Delta\lambda)} T_e^{-0,1265},$$

где  $\Delta\lambda$  — ширина спектральной линии  $H_\beta$  на полувысоте.

Результаты расчетов  $n_e$  показывают, что при изменении электронной температуры электронная плотность меняется незначительно. Состав плазмы существенно влияет на  $n_e$ , которая может изменяться на несколько порядков величины при введении в плазму, например, легкоионизируемых элементов, таких как



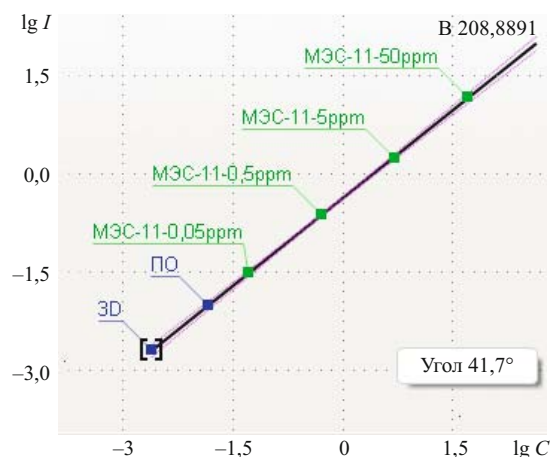
**Рис. 7.** Зависимость  $\log(I/\lambda/gA)$  от  $E$  для спектральных линий атомов Ar

Li, Na, K и др. Так, электронная плотность в чистой аргоновой плазме без введения аэрозоля составляет  $3,2 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ . При добавлении дистиллированной воды  $n_e$  увеличивается до  $4,0 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ , а при добавлении раствора железа с концентрацией 100 мг/л до  $1,4 \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$ . Изменение количества свободных электронов приводит к изменению температуры плазмы и, соответственно, изменению влияния основы пробы.

*Использование СВЧ плазмотрона для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов.* Разрабатываемый источник возбуждения спектров предназначен для анализа растворов. В качестве исследуемого образца использован многоэлементный стандартный образец МЭС-11, содержащий Zn, Cd, Ni, Bi, Cr, Cu, Co, B, V, Ba, Pb, Mg, Sn, Sb в концентрации 50 мг/л. Раствор разбавляли дистиллированной водой в несколько этапов с уменьшением концентрации в 10 раз до значения 5 мкг/л.

Для определения элементов в растворе необходимо иметь градуировочный график, охватывающий область определяемых концентраций. На рис. 8 приведен градуировочный график для определения бора по линии B 208,9 нм. Линейный динамический диапазон составляет не менее четырех порядков концентрации.

Определение следов элементов в питьевой воде является важной аналитической задачей. Предельно допустимые концентрации вредных веществ для централизованных систем водоснабжения регулирует СанПиН 2.1.4.1074-01. В табл. 2 приведены результаты определения ряда элементов в воде методом АЭС с использованием СВЧ плазмотрона. Пределы обнаружения вычисляли по формуле:  $ПО = I_{\text{контр}} + 3СКО$ , где  $I_{\text{контр}}$  — среднее значение интенсивности контрольного опыта для выбранной длины волны в холостой пробе (дистиллированная вода). Видно, что полученные пределы обнаружения выше, чем при использовании СВЧ плазмотрона Agilent 4100 MP-AES и источника ИСП PerkinElmer Optima 7000, но почти по всем элементам пригодны для контроля воды.



**Рис. 8.** Градуировочный график определения бора по линии B 208,88 нм (3D — дистиллированная вода, ПО — предел обнаружения)

Создана экспериментальная установка СВЧ плазмы для анализа растворов методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Показано, что максимальная температура плазмы с водным аэрозолем составляет около 4500 К. Более низкая по сравнению с ИСП температура плазмы, а также сильная зависимость электронной плотности от состава пробы ограничивают использование источника. Добавление в аргоновую плазму Не значительно увеличивает ее температуру и интенсивность аналитических линий химических элементов.

Достигнутые пределы обнаружения позволяют использовать прибор для анализа водных растворов. Непосредственный ввод аэрозоля в плазму уменьшает количество образца, требуемого для анализа, при сохранении воспроизводимости на высоком уровне. Небольшой объем плазмы и низкий расход газа позволили использовать замкнутую систему удаления продуктов горения, что делает возможным проведение анализа опасных веществ.

Дальнейшая работа по совершенствованию и оптимизации прибора проводится в направлении улучшения эффективности возбуждения пробы и снижения пределов обнаружения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 1402231 СССР. СВЧ-плазматрон для спектрального анализа растворов / А. П. Зеленин, В. Н. Циренин, А. С. Антропов А. С. и др., опубл. 1990.
2. Пат. 2082284 РФ. СВЧ плазматрон циклонного типа / Дроков В. Г., Казмиров А. Д., Алхимов А. Б., опуб. 1997.
3. Сайт фирмы Agilent Technologies (дата обращения 10.09.2014). URL: <http://www.agilent.com>.
4. **Боровиков В. М., Петrochenko Д. В., Путьмаков А. Н., Селюнин Д. О.** Универсальный генератор «Везувий-3» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 62 – 66.
5. **Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г.** Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
6. **Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р.** Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
7. **Лохте-Хольтгревен В.** Методы исследования плазмы. Спектроскопия, лазеры, зонды / Пер. с англ. под ред. С. Ю. Лукьянова. — М.: Мир, 1971. — 550 с.
8. **Corliss C. H., Shumaker J. B.** Transition probabilities in argon I / J. Res. Nat. Bur. Stand. 1967. Vol. 71A. N 6. P. 575.
9. **Yubero C., García M. C., Calzada M. D.** On the use of the H $\beta$  spectral line to determine the electron density in a microwave (2.45 GHz) plasma torch at atmospheric pressure / Spectrochim. Acta. Part B. 2006. Vol. 61. N 5. P. 540 – 544.