

УДК 543.423

ВОЗМОЖНОСТИ ДВУХСТРУЙНОЙ ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ ПРЯМОГО АНАЛИЗА ПРОБ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

© Н. П. Заксас¹, А. Ф. Веряскин², В. А. Лабусов²

Статья поступила 4 октября 2016 г.

Показаны возможности двухструйной дуговой плазмы для решения аналитических задач, трудновыполнимых другими спектральными методами. Предложены методики атомно-эмиссионного анализа бурого угля и белковых комплексов малой массы, прямые и после термической обработки пробы, с использованием образцов сравнения на основе графитового порошка и простой пропаривания — разбавления пробы спектроскопическим буфером. Благодаря возможности программы «АТОМ» регистрировать спектры каждой базовой экспозиции, предложен способ обнаружения элементов-включений в частицах алмаза массой менее 1 мг. Обсуждены преимущества данного метода перед другими спектральными методами при решении конкретных аналитических задач. Все методики, описанные в работе, выполнены с использованием плазмотрона новой конструкции, разработанного компанией «ВМК-Оптоэлектроника».

Ключевые слова: двухструйная плазма; бурый уголь; белок; алмаз; элементы-включения.

Двухструйная дуговая плазма (ДДП) — источник возбуждения спектров для атомно-эмиссионного (АЭС) анализа порошковых проб, разработанный в середине 70-х годов прошлого столетия в Институте физики Киргизской АН. Примерно в это же время появились плазмотроны с индуктивно-связанной плазмой (ИСП), получившие широкое распространение во всем мире благодаря разработкам большого количества западных компаний. На настоящий момент аналитические возможности метода ИСП-АЭС достаточно хорошо изучены, чего нельзя сказать про ДДП-АЭС. Плазмотроны с ДДП выпускали в единичных экземплярах, и согласно литературным данным в России и некоторых бывших республиках Советского Союза с этим источником возбуждения работало всего около двух десятков исследователей. Первая модернизация плазмотронов относится к концу 90-х годов, когда фотографическая регистрация спектров была заменена на фотоэлектрическую (фотодиодные линейки компании «ВМК-Оптоэлектроника»), что существенно расширило возможности метода ДДП-АЭС. Благодаря разработкам этой компании несколько лет назад появился плазмотрон нового поколения, в котором системы питания, регулирования тока электрической дуги, газовых потоков и автоматической подачи пробы полностью управляются компьютером. Для регистрации спектров используется спектрометр «Гранд» с вогнутой дифракционной решеткой (2400 штр/мм) и двумя многокристальными сборками линеек фотодиодов, являющихся основой многоканального анализатора эмиссионных спектров и позволяющих регистриро-

вать спектры в двух спектральных диапазонах: 185 – 350 и 390 – 460 нм [1, 2]. Электродный блок нового плазмотрона представлен на рис. 1.

Высокая мощность ДДП (10 – 12 кВт) позволяет проводить прямой анализ порошковых проб, что наряду со сравнительно слабыми матричными влияниями является важным достоинством метода. Метод ДДП-АЭС нашел применение для анализа самых разных проб: биологических, объектов окружающей среды, высокочистых веществ [3 – 8]. Цель настоящей работы — показать возможности метода для решения аналитических задач, невыполнимых или трудновыполнимых другими спектральными методами.

Анализ бурого угля. Бурый уголь, горючее полезное ископаемое, образуется из отмерших органических остатков под воздействием повышенных давления и температуры на глубине около километра. Он содержит 50 – 80 % масс. С, 20 – 30 масс. влаги и большое количество летучих веществ. До недавнего времени бурый уголь использовали главным образом как сравнительно дешевое топливо. В последнее время достаточно быстро развивается такое направление химической технологии, как получение жидких углеводородных топлив из бурого угля путем его перегонки, и знание минерального состава угля необходимо при разработке технологических процессов его переработки. Использование таких современных методов, как ИСП-АЭС и ИСП-МС, для многоэлементного анализа углеродистых проб требует, как правило, предварительной термической обработки пробы с последующим разложением остатка в смесях различных кислот (HF, HCl, HNO₃, HClO₄) [9]. Такая пропарировка достаточно трудоемка, не исключает вероятности потерь анализаторов и противоречит концепции «green analytical chemistry» (зеленая аналити-

¹ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: zak@niic.nsc.ru

² Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

ская химия), направленной на минимизацию использования веществ, оказывающих вредное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. С этой точки зрения прямые методы анализа имеют определенные преимущества, однако их использование часто затруднено из-за недостатка или отсутствия соответствующих образцов сравнения (ОС). По сравнению с хорошо известными методами анализа твердых проб — рентгенофлуоресцентным, нейтронно-активационным, ИСП-МС с лазерной аблацией — ДДП-АЭС характеризуется более слабыми матричными влияниями, что смягчает требования к ОС.

Ранее нами была показана возможность прямого ДДП-АЭС анализа биологических проб с использованием ОС на основе графитового порошка (ГП) после предварительного разбавления порошковых проб буфером [3–5]. Этот же подход был опробован нами для анализа бурых углей, имеющих органическую основу. Перед анализом исследуемые образцы углей высушивали и растирали в мелкодисперсный порошок. Анализ порошков проводили двумя способами — прямым и после термической обработки. При прямом анализе пробу разбавляли спектроскопическим буфером (ГП + 15 % NaCl) в 10, 100 и 1000 раз. Многократное разбавление пробы необходимо для исключения насыщения аналитического сигнала и эффекта самопоглощения при определении высоких концентраций элементов в пробе. Термическую обработку проб проводили в кварцевой печи сопротивления в мягких условиях, чтобы минимизировать возможные потери. Для этого кварцевую чашку с навеской пробы около 100 мг помещали в печь при комнатной температуре, нагревали до 300 °C и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин. При этом потери в весе составляли 60–85 % масс. Остаток после нагревания разбавляли буфером по той же схеме, что и при прямом анализе. В плазму вводили 20 мг разбавленной пробы, в качестве аналитической зоны использовали зону до слияния струй (см. рис. 1). Условия анализа приведены ниже:

Сила тока, А	85
Расход газа, л/мин:	
плазмообразующего	4
транспортирующего	0,8
Угол между струями, град	60
Зона наблюдения	4–5 мм ниже места слияния

Результаты анализа образца бурого угля представлены в таблице.

Видно, что для большинства элементов результаты прямого анализа и после обугливания удовлетворительно согласуются, что свидетельствует об их правильности. Заметное занижение концентрации наблюдается для Ca и Be после обугливания, что может быть связано как с потерями при термообработке, так и с матричными влияниями при прямом анализе. Отсутствие соответствующих ОС не позволяет сделать однозначный вывод. Достоинством способа с тер-

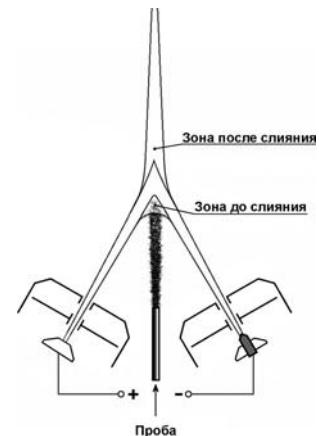


Рис. 1. Электродный блок плазмотрона

мообработкой пробы является возможность снижения пределов обнаружения ряда элементов, не испытывающих наложений линий матричных элементов, за счет концентрирования аналитиков на стадии обугливания.

На рис. 2 приведены спектральные линии Co I 345,35 и Pb I 283,31, полученные при прямом анализе и после обугливания (10-кратное разбавление) пробы. Видно, что после обугливания интенсивность линий существенно выше, а спектральный фон при этом вырос незначительно.

Таким образом, на примере образца бурого угля показана возможность определения широкого круга элементов с использованием простой прободготовки (разбавление пробы буфером) и ОС на основе ГП.

Результаты ДДП-АЭС анализа бурого угля (% масс.)

Аналитическая линия, нм	Прямой анализ*	Обугливание, 300 °C, 30 мин
Ca II 317,93	0,39	0,23
Fe II 259,93	0,79	0,75
Mg I 277,98	0,43	0,36
Ti II 308,80	0,18	0,15
Si I 251,61	>10 C, г/т	—
Ag I 328,07	0,15	0,14
B I 249,68	39	38
Ba II 233,53	150	130
Be I 234,86	1,5	0,8
Co I 345,35	5,5	5,7
Cr II 283,56	120	110
Cu I 327,40	44	45
Hf I 286,64	17	21
Mn II 260,57	47	45
Ni I 305,08	76	75
P I 214,91	250	280
Pb I 283,31	45	45
Sn I 317,50	3,2	3,4
V II 318,77	66	66
Zn I 213,86	33	29

* Относительное стандартное отклонение результатов измерений S_r — 0,05–0,12.

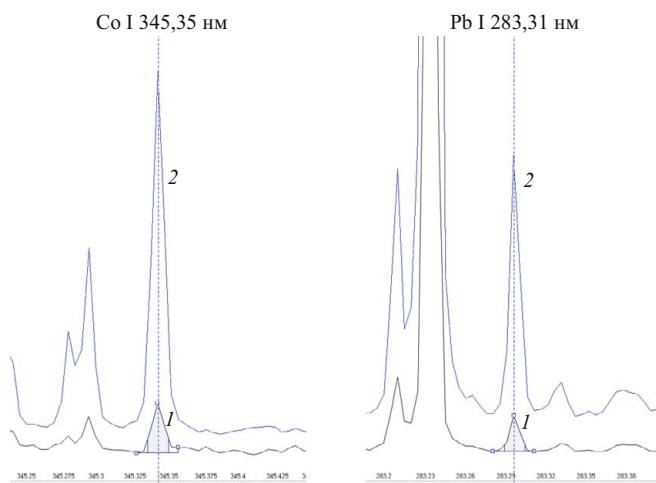


Рис. 2. Спектральные линии Co I 345,35 нм и Pb I 283,31 нм, полученные при прямом анализе (1) и после обугливания (2)

Анализ проб малой массы. В медико-биологических исследованиях с маленькими экспериментальными животными часто возникает необходимость анализа образцов массой не более 1 – 2 мг. Возможность ДДП-АЭС анализа проб массой 2 – 3 мг лиофилизованной плазмы крови экспериментальных мышей была показана ранее [10]. В настоящей работе получены следующие результаты анализа высокомолекулярного белкового комплекса массой 1,3 мг, выделенного из грудного молока человека (мкг/г): Al — 7,1; В — 35; Ca — 1500; Cd — 1,2; Cu — 53; Fe — 64; Mg — 150; Mn — 2,3; Ni — 9,4; Pb — 16; Sr — 5,1; Zn — 370.

Видно, что наряду с эссенциальными элементами (Fe, Ca, Mg, Cu, Zn) белковый комплекс содержит относительно высокие для биологических проб концентрации Al, Cd, Pb, Ni. Навеску пробы смешивали с 29 мг буфера, нагревали до 300 °C в течение 15 мин и растирали в ступке из оргстекла. Результат анализа

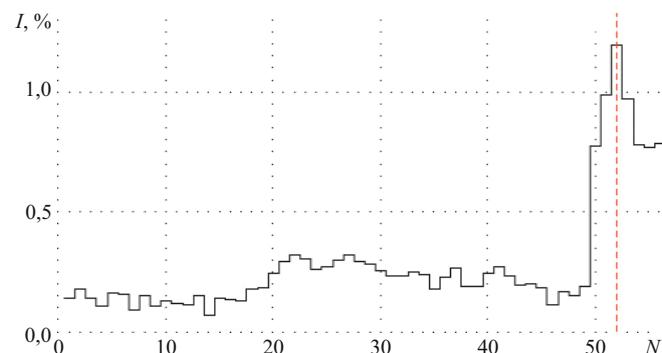


Рис. 3. Гистограмма для линии Mg II 280,27 нм при введении в плазму частицы алмаза

был получен для трех параллельных определений при введении в плазму 10 мг пробы в условиях, приведенных выше. Термообработка обеспечивает лучшую сходимость результатов анализа, уменьшая электростатические взаимодействия частиц пробы, что способствует их более равномерному распределению в разбавленной пробе.

Другим примером может служить частица алмаза массой меньше 1 мг, в которой необходимо обнаружить элементы-включения. Использование графитовой дуги постоянного тока как традиционного источника возбуждения для качественного анализа порошковых и компактных проб в данном случае может привести к выбросу частицы из кратера электрода при поджиге дуги или сплавлению частицы с материалом электрода.

Важным достоинством программы «ATOM», разработанной для регистрации и обработки спектров, является возможность регистрации спектра каждой базовой экспозиции. При использовании ДДП частицу алмаза помещали в стаканчик для подачи пробы и выдували транспортирующим газом в плазму. В данном

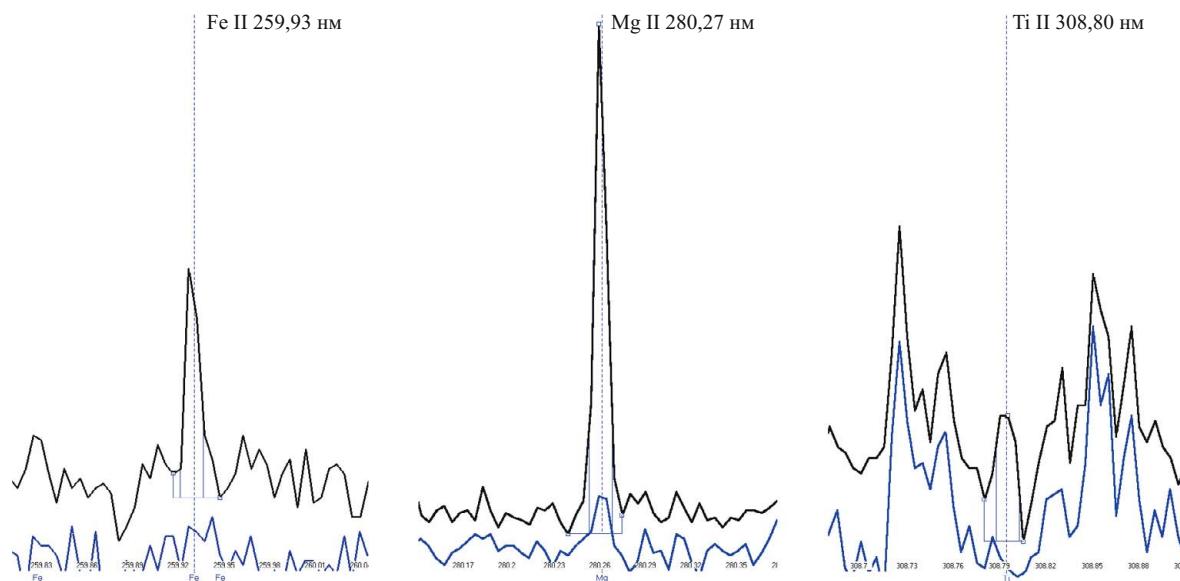


Рис. 4. Линии элементов-включений в частице алмаза (52-я экспозиция), нижний спектр — фоновый

эксперименте регистрировали спектр каждой базовой экспозиции (80 мс) с момента начала регистрации, включая время подъема стаканчика. Гистограмма поступления Mg в плазму представлена на рис. 3.

Как видно из рис. 3, Mg появляется в зоне наблюдения лишь на 50-й экспозиции (через 4 с после начала регистрации спектров), а интенсивность сигнала Mg достигает максимального значения на 52-й экспозиции. Кроме Mg в спектрах обнаружены линии Fe и Ti, их максимальная интенсивность также соответствует 52-й экспозиции. Одновременное появление этих элементов в спектре свидетельствует об их связи с одной частицей.

Спектральные линии Mg, Fe, Ti приведены на рис. 4. В качестве фонового взят спектр, полученный при использовании пустого стаканчика в аналогичных условиях. В случае регистрации интегральной интенсивности (среднее арифметическое интенсивностей всех базовых накоплений) обнаружение этих элементов в данной частице было бы невозможно из-за слабых интенсивностей линий даже в 52-й экспозиции, где наблюдается их максимум.

Следует отметить, что такой подход возможен только при анализе частиц легких матриц, для тяжелых матриц возникает проблема переноса частицы в плазму.

ЛИТЕРАТУРА

- Лабусов В. А. Комплексы приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа на основе спектрометра «Гранд» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 4. С. 21 – 29.
- Лабусов В. А., Путымаков 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.
- Zaksas N. P., Gerasimov V. A., Nevinsky G. A. Simultaneous determination of Fe, P, Ca, Mg, Zn and Cu in whole blood by two-jet plasma atomic emission spectrometry / Talanta. 2010. Vol. 80. P. 2187 – 2190.
- Zaksas N. P., Nevinsky G. A. Solid sampling in analysis of animal organs by two-jet plasma atomic emission spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2011. Vol. 66. P. 861 – 865.
- Zaksas N. P., Sultangazieva T. T., Gerasimov V. A. Determination of trace elements in bone by two-jet plasma atomic emission spectrometry / Anal. Bioanal. Chem. 2008. Vol. 391. P. 687 – 693.
- Заксас Н. П., Комиссарова Л. Н., Шелпакова И. Р. Атомно-эмиссионный спектральный анализ высокочистого диоксида теллура с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазмотроне / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 3. С. 240 – 244.
- Shelpakova I. R., Zaksas N. P., Komissarova L. N., Kovalevskij S. V. Spectral methods for analysis of high-purity gallium with excitation of spectra in the two-jet arc plasmatron / J. Anal. At. Spectrom. 2002. Vol. 17. P. 270 – 273.
- Zaksas N. P., Shelpakova I. R., Gerasimov V. A. Determination of trace elements in different powdered samples by atomic emission spectrometry with spectral excitation in a two-jet arc plasmatron / J. Anal. Chem. 2004. Vol. 59. P. 222 – 228.
- Anoshkina Yu. V., Asochakova E. M., Bukharova O. V., Otma-khov V. I., Tishin P. A. Optimizatsiya uslovii probopodgotovki uglerodistykh geologicheskikh prob dlya posleduyushchego analiza metodom mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Optimization of sample preparation conditions of carbonaceous geological samples for following analysis by mass-spectrometry with inductively coupled plasma] / Analit. Kontrol'. 2013. Vol. 17. N 1. P. 47 – 58 [in Russian].
- Zaksas N., Gluhcheva Y., Sedykh S., Madsharova M., Atanassova N., Nevinsky G. Effect of CoCl_2 treatment on major and trace element metabolism and protein concentration in mice / J. Trace Elem. Med. Biol. 2013. Vol. 27. P. 27 – 30.

REFERENCES

- Labusov V. A. Kompleksy priborov dlya atomno-émissionnogo spektral'nogo analiza na osnove spektrometra «Grand» [A set of devices for atomic-emission spectral analysis based on “Grand” spectrometer] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 4. P. 21 – 29 [in Russian].
- Labusov V. A., Put'makov A. N., Zarubin I. A., Garanin V. G. Novye mnogokanal'nye opticheskie spektrometry na osnove analizatorov MAES [New multichannel optical spectrometers based on MAES analyzers] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 7 – 13 [in Russian].
- Zaksas N. P., Gerasimov V. A., Nevinsky G. A. Simultaneous determination of Fe, P, Ca, Mg, Zn and Cu in whole blood by two-jet plasma atomic emission spectrometry / Talanta. 2010. Vol. 80. P. 2187 – 2190.
- Zaksas N. P., Nevinsky G. A. Solid sampling in analysis of animal organs by two-jet plasma atomic emission spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2011. Vol. 66. P. 861 – 865.
- Zaksas N. P., Sultangazieva T. T., Gerasimov V. A. Determination of trace elements in bone by two-jet plasma atomic emission spectrometry / Anal. Bioanal. Chem. 2008. Vol. 391. P. 687 – 693.
- Zaksas N. P., Komissarova L. N., Shelpakova I. R. Atomno-émissionnyi spektral'nyi analiz vysokochistogo dioksida tellura s vozbuždeniem spektrov v dvukhstruinom dugovom plazmotrone [Atomic emission spectral analysis of high purity tellurium dioxide with spectrum excitation in a two-jet plasmatron] / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 3. P. 240 – 244 [in Russian].
- Shelpakova I. R., Zaksas N. P., Komissarova L. N., Kovalevskij S. V. Spectral methods for analysis of high-purity gallium with excitation of spectra in the two-jet arc plasmatron / J. Anal. At. Spectrom. 2002. Vol. 17. P. 270 – 273.
- Zaksas N. P., Shelpakova I. R., Gerasimov V. A. Determination of trace elements in different powdered samples by atomic emission spectrometry with spectral excitation in a two-jet arc plasmatron / J. Anal. Chem. 2004. Vol. 59. P. 222 – 228.
- Anoshkina Yu. V., Asochakova E. M., Bukharova O. V., Otma-khov V. I., Tishin P. A. Optimizatsiya uslovii probopodgotovki uglerodistykh geologicheskikh prob dlya posleduyushchego analiza metodom mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Optimization of sample preparation conditions of carbonaceous geological samples for following analysis by mass-spectrometry with inductively coupled plasma] / Analit. Kontrol'. 2013. Vol. 17. N 1. P. 47 – 58 [in Russian].
- Zaksas N., Gluhcheva Y., Sedykh S., Madsharova M., Atanassova N., Nevinsky G. Effect of CoCl_2 treatment on major and trace element metabolism and protein concentration in mice / J. Trace Elem. Med. Biol. 2013. Vol. 27. P. 27 – 30.