

УДК 543.07:543.423

## СПЕКТРОМЕТР С ИСТОЧНИКОМ МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА РАСТВОРОВ

© О. В. Пелипасов<sup>1</sup>, А. Н. Путьмаков<sup>1</sup>, К. Н. Чернов<sup>2</sup>,  
И. Д. Бурумов<sup>1</sup>, Д. О. Селюнин<sup>1</sup>, В. М. Боровиков<sup>1</sup>

*Статья поступила 4 октября 2016 г.*

Описаны устройство и принцип работы спектрометра с микроволновой плазмой, предназначенного для элементного анализа неорганических и органических растворов. Источник возбуждения спектрометра работает на частоте 2,45 ГГц в атмосфере как атомарных, так и молекулярных газов. Плазма поддерживается полем моды  $TE_{M_{10}}$ . Пределы обнаружения большинства элементов с использованием данного спектрометра с аргоном в качестве плазмообразующего газа достигают 10 мкг/л.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; микроволновая плазма; источник возбуждения спектров; магнетрон; резонатор; спектрометр; аналитические характеристики.

В настоящее время производители аналитического оборудования для анализа жидких проб методами атомной спектроскопии в качестве источника возбуждения, как правило, выбирают индуктивно-связанную плазму (ИСП), создаваемую электромагнитным полем на частотах 27,12 или 40,68 МГц. Несмотря на это, в течение многих лет сохраняется постоянный интерес к другим плазменным источникам, например, микроволновой плазме, генерируемой на частоте 2450 МГц [1, 2].

Микроволновые источники плазмы на сегодняшний день уступают ИСП по аналитическим характеристикам и часто оказываются более требовательными к способу введения аэрозоля в плазму. Для достижения приемлемых пределов обнаружения (ПО) элементов и стабильности горения плазмы необходимо использование дорогих систем генерирования сухих аэрозолей, состоящих из ультразвукового распылителя и системы десольватации.

Микроволновая плазма при использовании ее в качестве источника возбуждения пробы в атомной спектроскопии должна удовлетворять ряду критериев. Температура плазмы, уровень мощности, время пребывания частиц пробы в плазме должны быть достаточны для испарения всех капель, попавших в плазму, атомизации частиц пробы и возбуждения атомов образца. Стандартные устройства ввода пробы, например, концентрический распылитель с туманной камерой, должны обеспечивать ведение образца в плазму в виде газового потока: оно не должно дестабилизировать плазму или заставлять ее погаснуть. Для сниже-

ния 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. Для этих целей идеально подходит тороидальная форма [3], обуславливаемая скин-эффектом в плазме. 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.).

Цель данного исследования заключалась в разработке микроволнового плазменного источника возбуждения спектров, лишенного вышеуказанных недостатков и обеспечивающего сравнимую с ИСП чувствительность определения элементов наряду с такими преимуществами, как меньший размер плазмы, простота использования и низкие эксплуатационные затраты.

### Конструкция источника возбуждения

Наиболее простым способом создания плазменного микроволнового источника возбуждения с тороидальной (или осесимметричной) формой плазмы является использование электрической составляющей электромагнитного поля стоячей волны. Нами предложен вариант использования основной моды в резонаторе  $TE_{M_{10}}$  (рис. 1) с применением дополнительных емкостных вставок, которые повышают напряжен-

<sup>1</sup> Институт автоматизации и электротехники СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: pelipasov@gmail.com

ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

<sup>2</sup> Институт ядерной физики СОРАН, г. Новосибирск, Россия.

ность электрического поля в области горелки. В таком варианте связка магнетрон — плазма работает с высоким коэффициентом передачи мощности [4].

Рассмотрим случай плазмы, образованной действием электрического поля стоячей волны в прямоугольном резонаторе при основной моде  $TEM_{10}$ . Такая плазма представляет собой шнур, выровненный по силовым линиям электрического поля  $E$ . Плазменный шнур можно представить как комплексный импеданс, активная составляющая которого отвечает за выделение мощности в плазме, а реактивная влияет на изменение частоты системы (резонансного контура).

При повышении уровня мощности, подводимой к плазме, повышаются ее температура и, следовательно, степень ионизации. Это приводит к уменьшению сопротивления плазмы и увеличению рассеиваемой на ней мощности. Этот процесс развивается до наступления термодинамического равновесия в плазме атомарного газа и приводит к распаду одного шнура на несколько более тонких [1–3]. Филоментации плазмы можно избежать, применив в качестве плазмообразующих молекулярные газы. Повышение концентрации свободных электронов, являющихся основным источником термоионизации (возбуждения нейтральных атомов и образования ионов), способствует снижению электронной температуры плазмы и, соответственно, ее перегреву.

Толщина плазмы определяется скин-эффектом. Токи, протекающие в наружной части плазмы, создают магнитное поле, которое противодействует приложенному внешнему электромагнитному полю, создавая холодное ядро плазмы. Результатом этого является экспоненциальное уменьшение тока в плазме от внешней границы к ядру. Аналогичный эффект возникает и в ИСП, но для нее частота возбуждения составляет около 40 МГц против 2450 МГц для микроволновой плазмы (в 62 раза выше), что приводит к уменьшению скин-слоя почти в восемь раз для такой же проводимости плазмы.

Единственным на момент публикации коммерчески доступным спектрометром с микроволновой плазмой был Agilent MP-4200 AES. В спектрометре предусмотрен магнитный способ возбуждения плазмы с использованием резонансной диафрагмы в прямоугольном волноводе с модой  $TEM_{10}$  [3, 5]. В соответствии с законом Фарадея ток высокой частоты создает переменное магнитное поле, под действием которого внутри горелки создается вихревое электрическое поле — его силовые линии представляют собой замкнутые окружности. Непосредственно электрическое поле и поддерживает плазму. Плазма формируется внутри горелки, состоящей из трех кварцевых трубок с наружным диаметром 12 мм. По теоретическим расчетам в магнитном поле плазма должна иметь тороидальную или близкую к тороиду форму, однако на практике плазма приняла лунообразную форму [5]. Такая форма плазмы не позволяет эффективно нагре-

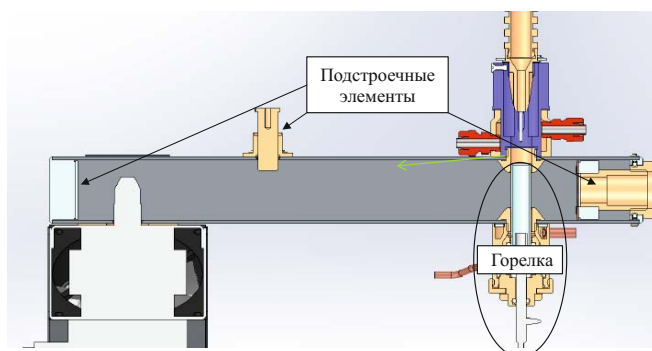


Рис. 1. Схема микроволнового плазмотрона с использованием моды  $TEM_{10}$

вать аэрозоль и впоследствии приводит к перегреву кварцевой горелки и ее разрушению. Применение азота в качестве плазмообразующего газа, с одной стороны, уменьшает стоимость анализа, а с другой — приводит к появлению в спектре многочисленных молекулярных полос ( $N_2$ ,  $N_2^+$ , NO, NH), что ограничивает выбор аналитических линий и требует применения спектрометров высокого разрешения и светосилы. К преимуществам микроволновой плазмы по сравнению с ИСП можно также отнести высокую стойкость плазмы к органическим растворам.

### Конструкция горелки. Ввод пробы

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

В микроволновых плазмотронах используют, как правило, такую же конструкцию горелки, как и в ИСП, с уменьшением диаметров трубок и вариацией зазоров между ними. Пробу вводят через центральный канал — инжектор. Нами было предложено вводить аэрозоль, полученный с помощью концентрического распылителя, непосредственно в плазму для увеличения в ней количества капель. Высокую скорость течения газа при малом расходе обеспечивают сопла Лавалля, создающие вихревой поток газа для стабилизации плазмоида и защиты кварцевой трубки. Такая конструкция горелки обеспечивает низкий расход плазмообразующего и охлаждающего газов — до 5–6 л/мин. Время нахождения молекул или атомов газа в зоне разогрева плазмы определяется площадью сечения сопел, давлением газа и тангенсом угла наклона сопел.

При определенных значениях мощности, излучаемой магнетроном, и скоростей газовых потоков можно получить тороидальную форму плазмы (рис. 2). При введении пробы плазма уменьшает свой диаметр, и центральный, более холодный канал тороида стано-

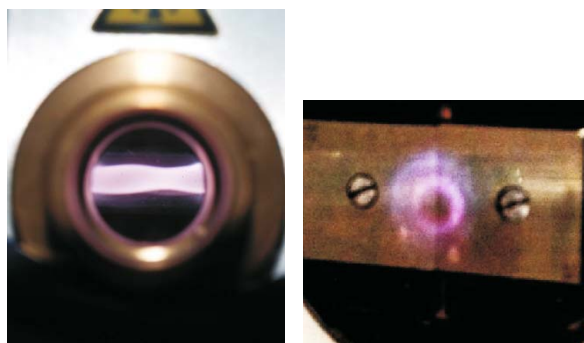


Рис. 2. Фотография аргоновой плазмы, снятая с применением затемняющего стекла, и ее проекция на входную щель спектрометра

вится неразличимым. Сканирование излучения плазмы спектрометром показало высокую интенсивность спектральных линий аргона и молекулярной полосы ОН в диапазоне 320–350 нм в центральной области плазмы. На периферии плазоида интенсивность молекулярного фона несколько увеличивается, а интенсивность линий аргона снижается. Этот факт говорит о разрушении тороидальной формы плазмы и ее трансформации в шнур с несимметричным колоколообразным профилем распределения температуры и интенсивностей. Подстройка согласования волновых сопротивлений несколько смещает профиль температуры к центру плазоида, но получить абсолютно симметричное распределение не удается.

При прямом распылении аэрозоля в плазму расход пробы контролировали с помощью прецизионного шприцевого автодозатора, оснащенного шаговым двигателем, — «Дозатор ДШ-1». Помимо прямого распыления в экспериментах использовали классическую систему ввода пробы, состоящую из четырехканального перистальтического насоса Minipuls 2 компании Gilson, туманной камеры Tracey Spray Chamber with Helix компании Agilent и того же распылителя Conical U-Series Nebulizer (0,8 л/мин), что и для прямого ввода пробы.

### Параметры спектрометра с микроволновой плазмой

Для полной реализации аналитических возможностей микроволновой плазмы необходимо использовать адекватную спектральную аппаратуру. В экспериментах применяли полихроматор «Экспресс» [6]. Спектрометр собран по оптической схеме Пашена – Рунге с вогнутой не классической дифракционной решеткой. В спектрометре установлена фотоэлектронная система регистрации спектров на основе полупроводниковых кремниевых линеек фотодиодов [7]. Спектральный прибор позволяет получить одновременно весь спектр, излучаемый плазмой, за одно измерение, которое длится обычно 5–10 с.



Рис. 3. Фотография спектрометра с микроволновой плазмой с внешним источником питания «Везувий-М»

Основные характеристики разрабатываемого спектрометра с микроволновой плазмой приведены ниже:

Магнетрон . . . . .	Samsung OM75S
Рабочая мощность, Вт . . . . .	600
Диапазон изменения мощности, Вт . . . . .	200 – 1200
Частота, МГц . . . . .	2455 ± 5
Плазмообразующий газ . . . . .	Ar, He, N <sub>2</sub> , воздух
Расход плазмообразующего газа (Ar), л/мин . . . . .	~5
Распылитель . . . . .	Conical U-Series Nebulizer
Расход распыляющего газа, л/мин . . . . .	0,8 – 1,1
Полихроматор . . . . .	«Экспресс», схема Пашена – Рунге
Дифракционная решетка, штр/мм . . . . .	1800
Фокусное расстояние, мм . . . . .	1000
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
Количество фотодиодов, шт. . . . .	20 линеек × 2580
Динамический диапазон (при однократной регистрации спектра) . . . . .	10 <sup>4</sup>
Термостатирование, °С . . . . .	+17

Источником питания магнетрона служил модернизированный генератор «Везувий-3» [8]. Мощность магнетрона изменяли путем изменения анодного тока и контролировали с помощью компьютера. На рис. 3 представлена фотография макета спектрометра с микроволновой плазмой.

### Выбор плазмообразующего газа. Спектральный фон

Различия в аналитических характеристиках между индуктивно-связанной и микроволновой плазмой обусловлено не только глубиной проникновения электромагнитного поля в плазму и профилями температуры, но и различием фонового излучения плазмы. Фон индуктивно-связанной плазмы состоит из суммы непрерывного излучения (континуум) и структурированного спектрального фона, линии которого находятся в видимой области с длиной волны больше 400 нм.

Это делает плазму визуально очень яркой даже без потока пробы. Наиболее чувствительные линии большинства элементов лежат в УФ области (короче 400 нм), где плазма имеет низкий уровень фона, что улучшает соотношение сигнал/шум.

В микроволновой молекулярной плазме ( $N_2$ , воздух) фон имеет наибольшую интенсивность в ультрафиолетовой области спектра и представляет собой высокоструктурированные эмиссионные линии NO и  $N_2$  различной интенсивности в зависимости от плазмообразующего газа (рис. 4). Яркость микроволновой плазмы заметно уступает яркости ИСП: плазма имеет бледно-розовый цвет при использовании азота или бледно-зеленый — при использовании воздуха. Эти структурированные молекулярные полосы увеличивают уровень фонового излучения, тем самым ухудшая пределы обнаружения. Особенно хорошо это видно в случае определения цинка, предел обнаружения которого относительно высок при использовании всех источников плазмы с азотом или воздухом в качестве плазмообразующего газа. Главной причиной этого является наложение полосы NO и аналитической линии Zn 213,857 нм. Фон от излучения оксида азота может быть уменьшен при использовании метода десольватации образца перед введением его в горелку (для устранения источника кислорода).

Спектр плазмы атомарного газа Ar содержит низкоинтенсивную молекулярную полосу OH, вероятно, образующегося в холодном конце плазмоида, и высокоинтенсивные атомные линии аргона и углерода. Такой фон максимально близок к фону ИСП и отличается только несколько большей интенсивностью молекулярной полосы OH, что объясняется меньшей температурой источника. Однако при использовании атомарного газа, как упоминалось выше, наблюдается распад плазмы на отдельные нити, которые очень быстро разрушают горелку. Сложность формирования плазменного столба путем согласования газовых потоков и мощности является основной проблемой использования аргона в микроволновых плазмотронах.

Измерение интенсивности фонового излучения в аргоновой плазме как функции времени интегрирования сигнала показало, что шум обратно пропорционален квадратному корню из времени измерения. Это говорит о том, что основным источником шума является дробовой шум. Уменьшение времени базовой экспозиции и увеличение времени измерения сигнала повышает соотношение сигнал/шум.

#### Аналитические характеристики спектрометра с микроволновой плазмой

Непосредственное распыление аэрозоля в плазму требует определения СКО спектрального фона и аналитического сигнала. Для оценки уровня дрейфа аналитического сигнала, вносимого работой распылителя, было проведено сравнение прямого распыления контрольного раствора (blank + 3 %  $HNO_3$ ) с класси-

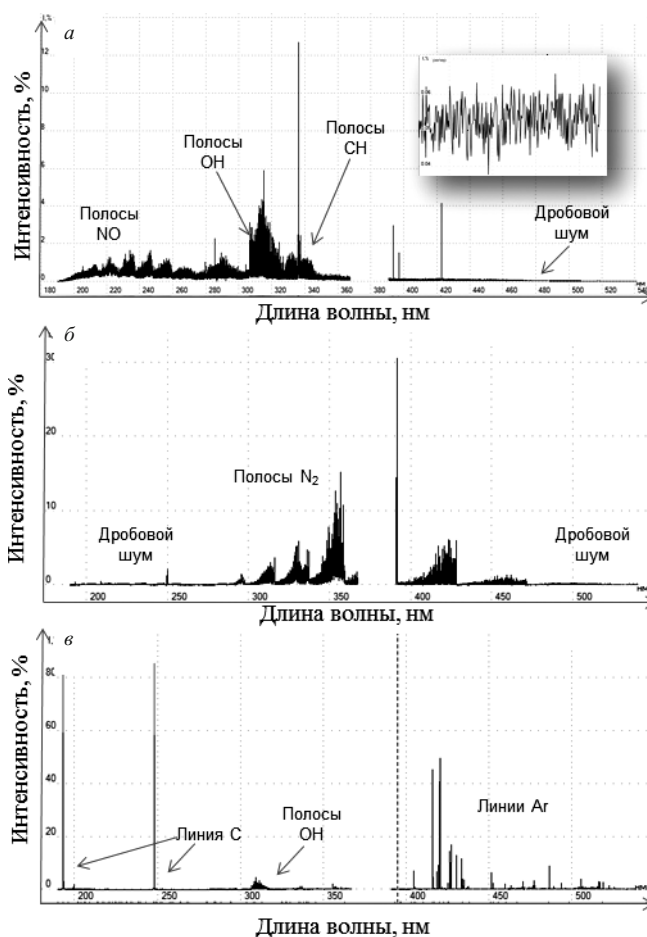


Рис. 4. Спектральное распределение излучения плазмообразующего газа микроволновой плазмы: а — воздушная плазма; б — азотная плазма; в — аргоновая плазма

ческой схемой ввода пробы — с использованием однопроходной туманной камеры Tracey Spray Chamber with Helix и того же распылителя Conical U-Series Nebulizer (0,8 л/мин), что и в случае прямого ввода пробы.

Эксперимент показал, что прямой ввод аэрозоля, полученного с помощью распылителя, в плазму не гасит ее в довольно широком диапазоне мощностей (от 200 Вт). Вместе с тем большое количество пробы в плазме создает дополнительную матричную нагрузку, что приводит к изменениям размера плазмоида и его цвета.

ОСКО при прямом распылении аэрозоля в аргоновую плазму в зависимости от участка спектра меняется в пределах 3 – 30 % при времени стабилизации плазмы 5 с. Использование туманной камеры снижает ОСКО до 0,5 – 2,8 %, при этом снижаются и интенсивности аналитических сигналов, так как уменьшается количество капель аэрозоля в плазме. Повышение давления на распылителе несколько повышает уровень сигнала, но не достаточно для достижения значений, получаемых при прямом введении образцов. Прямой ввод пробы в плазму позволяет снизить минимальный объем образца до 0,1 мл при времени анализа 10 с.

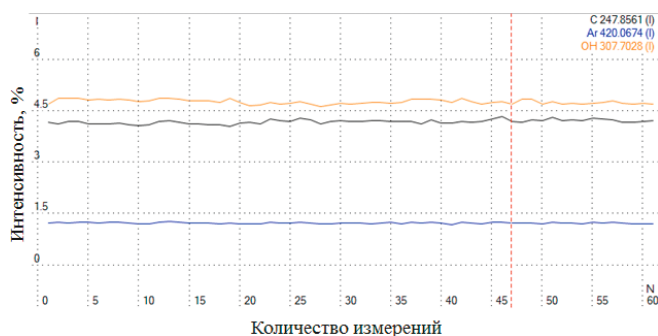


Рис. 5. Флуктуация спектрального фона аргоновой плазмы при прямом распылении аэрозоля за 120 с

ПО ряда элементов (мкг/л), полученные с использованием спектрометров с микроволновой плазмой и ИСП

Элемент	ВМК Плазма	Agilent 4100 MP [3]	iCAP 9000 + МАЭС* [12]	iCAP 6500 [13]
Ca	4	0,05	—	—
Cd	9,6	1,40	—	0,023
Al	53,3	—	50	0,042
B	11,0	—	20	0,430
Ba	8,9	—	1	<0,01
Be	5,9	—	5	<0,01
Co	87,2	—	50	>0,1 и ≤1
Cr	21,0	0,50	20	0,079
Cu	14,0	0,60	5	0,14
Fe	36,7	1,60	1	>0,1 и ≤1
Mg	8,6	0,12	5	<0,01
Mn	16,7	0,25	10	<0,1
Ni	49,2	1,30	50	0,11
P	52,6	40	—	>0,1 и ≤1
Pb	83,3	4,4	100	0,43
V	78,3	—	30	>0,1 и ≤1
Zn	4,4	2,80	10	0,041

\* Приведены значения нижней границы определяемых содержаний.

Временная стабильность спектральных линий фона аргоновой плазмы, измеренная за 120 с при прямом распылении чистого раствора с добавлением азотной кислоты, показана на рис. 5.

Для оценки пределов обнаружения элементов с использованием разрабатываемого спектрометра с микроволновой плазмой были построены градуировочные графики по многоэлементным стандартным растворам ГСО MIX 29 и МЭС (1, 2, 3, 4) с добавлением 3 %-ной  $\text{HNO}_3$ .

Растворы готовили методом разбавления деионизированной водой с удельным сопротивлением 18 МОм · см до следующих концентраций: 100,0, 10,0, 2,0, 0,5, 0,4, 0,05 и 0,005 мг/л. Как правило, выбирали наиболее интенсивные аналитические линии, свободные от спектральных помех. Градуировочные графики для определения некоторых элементов представлены на рис. 6. По полученным градуировочным графикам определяли состав чистой воды согласно ПНД Ф 14.1:2:4.143–98 [9].

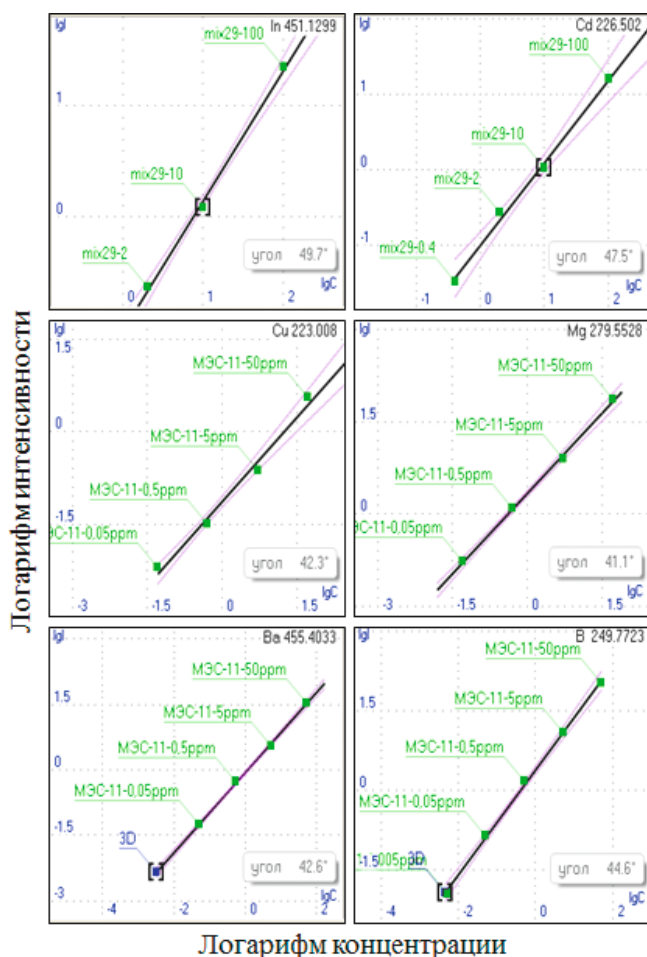


Рис. 6. Градуировочные графики для определения In, Cd, B, Ba, Mg, Cu

ПО рассчитывали по критерию  $3\sigma$ , рекомендованному Агентством США по охране окружающей среды в качестве метрологической оценки метода [10]. В таблице приведены полученные ПО ряда элементов, а также ПО для Agilent 4100 MP [11] и ИСП-спектрометров. Из таблицы видно, что полученные пределы обнаружения выше, чем при использовании спектрометра Agilent. Сравнение ПО, рассчитанных в данной работе, с полученными при использовании различных ИСП-спектрометров, оснащенных такой же системой регистрации спектров МАЭС [12], показало, что ПО можно несколько понизить, применив более чувствительную систему регистрации спектров. Более значительного снижения пределов обнаружения удастся добиться при комбинировании тороидального плазмоида, центр которого не содержит спектральных линий плазмообразующего газа с высокочувствительным детектором. Как и в случае [3], достичь пределов обнаружения, обеспечиваемых современными источниками ИСП, пока не удалось. Это объясняется, во-первых, меньшей температурой микроволновой плазмы за счет меньшего скин-слоя и, во-вторых, меньшим объемом самой плазмы, от которого зависит влияние основы пробы на результат анализа.

Спектры разрабатываемого источника регистрировали при следующих условиях: уровень мощности — 700 Вт с суммарным расходом аргона 5,5 л/мин; расход пробы составил 0,15 мл/мин, базовая экспозиция — 250 мс, время измерения — 10 с.

Таким образом, создан макет спектрометра с микроволновой плазмой для анализа растворов методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Выбор аргона в качестве плазмообразующего газа обусловлен незначительным молекулярным фоном и повышенной температурой при шнуровидной форме плазмы. Тороидальная форма плазмы, полученная с применением аргона, при добавлении пробы трансформируется в нить, диаметр которой увеличивается по мере увеличения мощности, подводимой к плазме. Профиль излучения такой плазмы не содержит холодной центральной области, а значит, спектральный фон плазмы, как атомарный, так и молекулярный, внесет ограничения при выборе аналитической линии и определении элементов на уровне единиц и долей мкг/л.

Использование молекулярного газа несколько облегчает задачу конструирования горелки и согласования в ней всех газовых потоков, так как плазма не разваливается на тонкие «ниточки», а сохраняет свою форму. Однако при шнуровидной форме молекулярной плазмы интенсивность молекулярных полос слишком высока для выделения в спектре аналитических линий в диапазоне 190–350 нм при концентрациях менее 10 мг/л.

С применением созданного макета спектрометра с микроволновой плазмой можно решить большое количество рутинных задач, не требующих низких ПД. Пределы обнаружения большинства элементов при использовании спектрометра с микроволновой аргоновой плазмой достигают 10 мкг/л. Предложенный прямой ввод пробы повышает интенсивность аналитических линий и уменьшает минимальный объем пробы анализа до 0,1 мл. При оптимизации условий горения плазмы с прямым вводом аэрозоля можно добиться значений ОСКО на уровне 1,5–2,5 %.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Yang W., Zhang H., Yu A., Jin Q. Microwave plasma torch analytical atomic spectrometry / *Microchem. J.* 2000. Vol. 66. P. 147–170.
2. Jankowski K., Ramsza A., Reszke E. Microwave plasma cavities and applications / Invited Lecture No. 12. Proc. of Winter Conference of Plasma Spectrochemistry, Florida, 2010.
3. Hammer M. R. A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2008. Vol. 63. P. 456–464.
4. Пелипасов О. В., Путьмаков А. Н. и др. Разработка и использование спектрометра с микроволновой плазмой для атомно-эмиссионного анализа растворов / Труды XV Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2016. С. 171–186.
5. Zaidi S., Vahidpour M., Duimstra J., et al. Characterization of a High-Power Microwave Induced Plasma inside an MP Torch using Emission Spectroscopy / 52<sup>nd</sup> Aerospace Sciences Meeting, AIAA SciTech, (AIAA 2014-0393).

6. 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.
7. 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.
8. Боровиков В. М., Петроченко 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.
9. Путьмаков А. Н., Пелипасов О. В., Максимов А. Ю. и др. Разработка источника СВЧ плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 71. № 1. Ч. II. С. 117–121.
10. The method detection limit procedure of the USA environmental protection agency. [http://water.usgs.gov/owq/OFR\\_99-193/detection.html](http://water.usgs.gov/owq/OFR_99-193/detection.html) (дата обращения 01.08.2016).
11. Башилов А. В., Рогова О. Б. Атомно-эмиссионная спектроскопия микроволновой плазмы: позиционирование, возможности, достоинства и ограничения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 5. С. 23–28.
12. Старшинова Н. П., Седых Э. М. Использование многоканального анализатора эмиссионных спектров МЭАС для расширения аналитических возможностей плазменного спектрометра ICAP 9000 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 61–63.
13. Pushing the boundaries of ICP performance with the iCAP 6000 Series — 66 Elements with detection limits less than 1 µg/L. <https://static.thermoscientific.com/images/D01567~.pdf> (дата обращения 01.08.2016).

## REFERENCES

1. Yang W., Zhang H., Yu A., Jin Q. Microwave plasma torch analytical atomic spectrometry / *Microchem. J.* 2000. Vol. 66. P. 147–170.
2. Jankowski K., Ramsza A., Reszke E. Microwave plasma cavities and applications / Invited Lecture No. 12. Proc. of Winter Conference of Plasma Spectrochemistry, Florida, 2010.
3. Hammer M. R. A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2008. Vol. 63. P. 456–464.
4. Pelipasov O. V., Put'makov A. N., et al. Razrabotka i ispol'zovanie spektrometra s mikrovolnovoj plazmoy dlya atomno-émisionnogo analiza rastvorov [Development and use of a microwave plasma spectrometer for atomic emission analysis of solutions] / Proc. of the XV Int. Symp. "Application of MAES in the industry", Novosibirsk, 2016. P. 171–186 [in Russian].
5. Zaidi S., Vahidpour M., Duimstra J., et al. Characterization of a High-Power Microwave Induced Plasma inside an MP Torch using Emission Spectroscopy / 52<sup>nd</sup> Aerospace Sciences Meeting, AIAA SciTech, (AIAA 2014-0393).
6. Labusov V. A., Put'makov A. N., Zarubin I. A., Garanin V. G. Novye mnogokanal'nye opticheskie spektrometry na osnove analizatorov MAÉS [MAES is a base for the new multichannel optical spectrometers] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 7–13 [in Russian].
7. Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R. Mnogokanal'nye analizatory atomno-émisionnykh spektrov. Sovremennoe sostoyanie i analitycheskie vozmozhnosti [Multichannel analyzers of atomic emission spectra. Current status and analytical capabilities] / *Zh. Analit. Khim.* 2012. Vol. 67. N 7. P. 697–707 [in Russian].
8. Bоровиков В. М., Петроченко Д. В., Путьмаков А. Н., Селюнин Д. О. Universal'nyi generator «Vezuvii-3» [“Vesuvius-3” — universal a generator] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 62–66 [in Russian].
9. Put'makov A. N., Pelipasov O. V., Maksimov A. Yu., et al. Razrabotka istochnika SVCh plazmy dlya atomno-émisionnogo spektral'nogo analiza rastvorov [Development of a microwave plasma source for atomic emission spectral analysis of solutions] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 71. N 1. Part II. P. 117–121.
10. The method detection limit procedure of the USA environmental protection agency. [http://water.usgs.gov/owq/OFR\\_99-193/detection.html](http://water.usgs.gov/owq/OFR_99-193/detection.html) (accessed 01.08.2016).
11. Bashilov A. V., Rogova O. B. Atomno-émisionnaya spektrometriya mikrovolnovoj plazmy: pozitsionirovanie, vozmozhnosti, dostoinstva

- i ogranicheniya [Atomic emission spectrometry of microwave plasma: positioning, advantages, and limitations] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 5. P. 23 – 28 [in Russian].
12. Starshinova N. P., Sedykh E. M. Ispol'zovanie mnogokanal'nogo analizatora émissionnykh spektrov MÉAS dlya rasshireniya analiticheskikh vozmozhnoei plazmennogo spektrometra ICAP 9000 [Using a multi-channel analyzer of a emission spectra MEAS for expanding the analytical capabilities of the plasma spectrometer ICAP 9000] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special issue. P. 61 – 63 [in Russian].
13. Pushing the boundaries of ICP performance with the iCAP 6000 Series — 66 Elements with detection limits less than 1 µg/L. <https://thermoscientific.com/images/D01567~.pdf> (accessed 01.08.2016).

УДК 543.423:543.08

## ВОЗМОЖНОСТИ МАЛОГАБАРИТНОГО СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2» В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

© И. А. Зарубин<sup>1</sup>

*Статья поступила 4 октября 2016 г.*

Приведены основные характеристики малогабаритного спектрометра «Колибри-2», описано его применение в атомно-эмиссионном анализе для расширения диапазона определяемых концентраций и круга определяемых элементов за счет возможности одновременного определения щелочных и щелочноземельных элементов методом эмиссионной фотометрии пламени, а также с применением искрового пробоотбора.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; многоканальные спектрометры; эмиссионная фотометрия пламени; линейки фотодиодов.

Развитие спектрального анализа связано с расширением круга аналитических задач, решаемых с его помощью. К ним можно отнести анализ новых объектов, увеличение числа определяемых элементов, а также расширение диапазона определяемых концентраций. Новые задачи требуют создания новых и развития существующих спектральных приборов, источников возбуждения спектра и алгоритмов обработки результатов анализа. Большинство спектральных приборов, разработанных или модернизированных компанией «ВМК-Оптоэлектроника», имеет спектральный диапазон 190 – 480 нм, спектральное разрешение 0,01 – 0,04 нм (дисперсия 0,4 – 1 нм) и относительное отверстие, определяющее светосилу прибора, менее 1/15 [1]. Указанные характеристики спектрометров не могут быть изменены, однако они позволяют решать множество задач спектрального анализа. В тех случаях, когда для анализа необходим другой спектральный диапазон или нужно регистрировать излучение низкой интенсивности, но при этом не требуется высокое спектральное разрешение, наиболее подходящим прибором может стать малогабаритный спектрометр «Колибри-2». Целью работы является знакомство специалистов с характеристиками и областями применения этого спектрометра.

Спектрометр, построенный по схеме Черни – Тернера, позволяет установить любой рабочий спектральный диапазон в интервале от 190 до 1100 нм [2].

Протяженность диапазона также может быть любой — от 70 до 1000 нм, разрешение — от 0,1 до 0,9 нм. Основные параметры спектрометра приведены в таблице.

Рабочий спектральный диапазон и разрешение существующих на данный момент спектрометров приведены на рис. 1. Здесь каждая точка соответствует ширине на полувысоте отдельной спектральной линии лампы с полым катодом ЛСП-6Э, графики получены путем аппроксимации экспериментальных данных полиномом третьей степени. Излучение на входной щели спектрометра фокусируется либо с помощью коллиматора, либо собирается из кварцевого световода фокусатором.

Система освещения входной щели основного спектрометра обычно выделяет в аналитическом промежутке определенную область, излучение которой используют для анализа. Важно, чтобы та же область попадала и в дополнительный спектрометр, которым является «Колибри-2». Для этого световод, направляющий излучение в «Колибри-2», устанавливают вблизи входной щели основного спектрометра таким образом, чтобы в оба спектрометра направлялось одно и то же излучение. Использование спектрометра «Колибри-2» в качестве дополнительного позволяет расширить круг определяемых элементов, включив в него натрий, барий и другие щелочные и щелочноземельные металлы. Например, на Екатеринбургском заводе по обработке цветных металлов «Колибри-2» используют совместно со спектрометром Baird-NA12, для регистрации аналитических линий натрия и бария. Расширение диапазона спектрометра Baird-NA12 иллюстрирует рис. 2, а. Кроме увеличения числа

<sup>1</sup> Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия; e-mail: zarubin@vmk.ru