

УДК 533.9

ИССЛЕДОВАНИЕ МАТРИЧНЫХ ПОМЕХ В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ДУГОВЫМ АРГОНОВЫМ ДВУХСТРУЙНЫМ ПЛАЗМОТРОНОМ

© А. С. Черевко, А. А. Морозова¹*Статья поступила 4 октября 2016 г.*

Изучено влияние матричных элементов Rb, K, Na, Ba, Sr, Ca, Ce, La, Y на условия возбуждения спектров в плазменной струе дугового аргонового двухструйного плазмотрона. Выявлены доминирующие механизмы возбуждения атомов и ионов аналита с различными энергетическими характеристиками в присутствии той или иной матрицы. Обнаружен новый вид матричных помех, обусловленных низким вторым ионизационным потенциалом матричных элементов. Такие элементы, особенно имеющие низколежащие уровни двухзарядного иона, уменьшают заселенность возбужденного состояния атома аргона в плазме, что приводит к ослаблению эффективности возбуждения ионной эмиссии аналита через ионизацию Пеннинга.

Ключевые слова: дуговой аргоновый двухструйный плазмотрон; матричные помехи; электронная конфигурация; ионизация Пеннинга; перенос заряда; ион-электронная рекомбинация.

В настоящее время в отечественной аналитической практике для многоэлементного анализа разнообразных объектов широко используют атомно-эмиссионную спектроскопию с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном (АЭС с ДДП). Считается, что матричные помехи в АЭС с ДДП невелики. Однако они существуют и способны вносить значимые погрешности в результаты анализа. Как правило, матричный эффект и связанные с ним отклонения аналитического сигнала являются следствием трех основных факторов: 1) изменения механизма ионизации, возбуждения и переноса энергии, обусловленные воздействием на аналит процессов в плазме; 2) изменения эффективности формирования и поступления в плазму паров анализируемого материала; 3) спектральных помех. Помехи, означенные в последних двух пунктах, предсказуемы. Опытному аналитику нетрудно минимизировать или устранить действие этих факторов, подобрав подходящий элемент сравнения и используя в качестве аналитического сигнала относительную интенсивность спектральных линий гомологической пары. Однако матричные помехи, затрагивающие возбуждение и ионизацию аналита (назовем их «плазмосвязанными» помехами), наиболее сложны. Они воздействуют на механизм возбуждения спектров и такие важнейшие параметры плазмы, как температура и электронная плотность. Степень влияния таких помех неодинакова для различных видов аналита и зависит от характеристик определяемых элементов и их эмиссионных линий. Поэтому плазмосвязанные матричные помехи трудно распознаваемы, особенно при многоэлементном анализе.

В аналитических зонах плазменной струи ДДП имеет место нарушение локального термодинамического равновесия (ЛТР) [1, 2]. В такой плазме при возбуждении и ионизации аналита важны не только электронные соударения, но и радиационные процессы. Возможна также передача энергии аналиту при столкновениях с ионами или возбужденными атомами аргона. Поэтому сущность матричных помех не может быть понята без тщательного изучения изменений механизма возбуждения аналита в плазме при введении в нее веществ различного химического состава. В настоящей работе представлены результаты исследования матричного эффекта в плазме ДДП для широкого круга определяемых и матричных элементов. Особое внимание было уделено рассмотрению отклика высоколежащих энергетических ионных уровней аналитов на присутствие той или иной матрицы, а также роли низкого второго ионизационного потенциала исследуемых матричных элементов в изменении механизма возбуждения аналита.

Для проведения эксперимента приготовили смеси на основе спектрально чистого графитового порошка, содержащие один из девяти исследуемых матричных элементов (Rb, K, Na, Ba, Sr, Ca, Ce, La, Y), и *стандартную смесь*, содержащую двенадцать определяемых элементов (Be, Cd, Cu, Cr, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Zn, V, Ti). Содержание каждого матричного элемента составляло 30 %, а определяемых элементов — в 1000 раз меньше. *Стандартную смесь* тщательно перемешивали со смесью, содержащей один из матричных элементов, в соотношении 1:1. Каждый из девяти исследуемых образцов, следовательно, содержал 15 % какого-либо матричного элемента и все определяемые элементы. Десятый образец содержал только опреде-

¹ Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: cherevko@issa.nsc.ru

Таблица 1. Характеристика матричных элементов

Матричный элемент	1-й ИП, эВ	2-й ИП, эВ	Конфигурация M^{2+} основного состояния [11]	Конфигурация M^{2+} первого возбужденного состояния [11]	Энергия возбуждения M^{2+} , эВ [11 – 13]	Общая энергия возбуждения M^{2+} , эВ
Rb	4,18	27,50	—	—	—	—
K	4,34	31,80	—	—	—	—
Na	5,14	47,29	—	—	—	—
Ba	5,21	10,00	$5p^6-1S_0$	$5p^55d-[1/2]_0$	16,46	26,46
Sr	5,69	11,03	$4p^6-1S_0$	$4p^54d-[1/2]_0$	21,86	32,91
Ca	6,11	11,87	$3p^6-1S_0$	$3p^53d-[1/2]_0$	25,22	37,09
Ce	5,57	10,85	$4f^2-3H_4$	$4f^2-3H_5$	0,19	11,04
La	5,61	11,06	$5d-2D_{3/2}$	$5d-2D_{5/2}$	0,20	11,26
Y	6,51	12,24	$4d-2D_{3/2}$	$4d-2D_{5/2}$	0,09	12,33

ляемые элементы. В плазменную струю ДДП последовательно вдували 40 мг каждой из полученных таким образом смесей.

Характеристика матричных элементов представлена в табл. 1. Условно их можно разделить на три группы: Rb, K, Na — щелочные или легкоионизируемые элементы (ЛИЭ), Ba, Sr, Ca — щелочноземельные элементы и Ce, La, Y — редкоземельные элементы. Особенностью последних двух групп матричных элементов является низкий второй ионизационный потенциал (ИП).

Характеристика определяемых элементов и рассмотренных спектральных линий представлена в табл. 2. Для изучения матричного эффекта интенсивности 49 спектральных линий 12 определяемых элементов были определены поочередно в отсутствие и в присутствии каждой матрицы.

Установка для проведения исследований (ДДП-МАЭС) включает источник возбуждения спектров — дуговой аргоновый двухструйный плазмотрон (ДДП), устройство для распыления и подачи в плазменную струю исследуемого тонкодисперсного порошка, спектрометр (PGS-2), многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС) с программным обеспечением «Атом». Подробно принцип работы ДДП и возможности МАЭС описаны в работах [3, 4]. Условия работы ДДП типичны для многоэлементного анализа: сила тока — 80 А, расход плазмообразующего и транспортирующего газа (аргона) — 3,0 и 1,5 л/мин соответственно, аналитическая зона плазмы расположена на расстоянии 7–10 мм от точки слияния струй (место максимальной интенсивности фона в области слияния струй), регистрация спектров — фотоэлектрическая (анализатор МАЭС).

Для оценки величины матричного эффекта использовали *относительную интенсивность* $F = I_m/I_0$, где I_m , I_0 — интенсивности линии в присутствии и в отсутствие матрицы соответственно. Это отношение отражает сумму двух матричных помех: 1) изменение переноса энергии в плазме, т.е. изменение механизма возбуждения аналита (плазмосвязанный матричный эффект); 2) изменение эффективности распыления исследуемого образца и его поступления в плазму (неплазмосвязанный матричный эффект). Для оценки

только плазмосвязанного матричного эффекта использовали *относительное ион/атомное отношение интенсивностей линий* $A = (I_{\text{ион}}/I_{\text{атом}})_m / (I_{\text{ион}}/I_{\text{атом}})_0$, где $(I_{\text{ион}}/I_{\text{атом}})_m$, $(I_{\text{ион}}/I_{\text{атом}})_0$ — ион/атомные отношения интенсивностей линии в присутствии и в отсутствие матрицы соответственно. Ион/атомное отношение интенсивностей спектральных линий одного и того же элемента — это известный индикатор присутствия плазмосвязанного матричного эффекта. Изменение этого отношения предполагает изменение температуры и электронной плотности плазмы, которые являются ее важными фундаментальными характеристиками. Погрешность определения F и A в наших экспериментах составила порядка 3 и (5–7) % соответственно.

Согласно литературным данным [1, 2, 5, 7] в плазме ДДП возможны следующие механизмы возбуждения аналита: 1) возбуждение и ионизация посредством электронного удара; 2) перенос заряда; 3) ионизация Пеннинга; 4) ион-электронная рекомбинация. Хотя есть экспериментальные доказательства существования этих механизмов, остается не полностью понятным вопрос, какой из них и в каких случаях доминирует. На рис. 1 показана зависимость относительной интенсивности спектральных линий F от энергии возбуждения атомов и суммарной энергии ионизации и возбуждения ионов в присутствии исследуемых матричных элементов. На рисунке исключены «совпадающие» точки, т.е. одинаковые значения F для некоторых атомных и ионных уровней представлены одной точкой. Исключены из рассмотрения также спектральные линии (см. табл. 2), испытывающие спектральные помехи от матричных и «третьих» элементов. Согласно рис. 1 в целом для всех матриц имеют место следующие закономерности:

интенсивность атомных линий для всех матриц возрастает примерно в одинаковой степени и тем сильнее, чем ниже энергия возбуждения атома;

интенсивности линий, соответствующих переходам из высоколежащих энергетических состояний атома (7–8 эВ) и низколежащих состояний иона (10–14 эВ), остаются неизменными или изменяются слабо (матричные помехи незначительны или отсутствуют);

Таблица 2. Характеристика определяемых элементов

Определяемый элемент	Спектральная линия, нм	Энергия возбуждения, эВ	Энергия ионизации, эВ	Суммарная энергия, эВ
Be I	234,86	5,28	—	5,28
Be II	313,11	3,96	9,32	13,28
Be II	313,04	3,96	9,32	13,28
Cd I	228,80	5,42	—	5,42
Cd II	226,50	5,47	8,99	14,46
Cd II	214,44	5,78	8,99	14,77
Cu I	327,40	3,79	—	3,79
Cu I	324,75	3,82	—	3,82
Cu I	221,46	6,99	—	6,99
Cu I	222,78	7,21	—	7,206
Cu II	214,90	8,49	7,73	16,22
Cr I	302,16	5,13	—	5,13
Cr II	284,00	8,12	6,77	14,89
Cr II	283,42	8,67	6,77	15,44
Cr II	286,51	5,83	6,77	12,60
Mg I	285,21	4,35	—	4,35
Mg I	202,58	6,12	—	6,12
Mg II	280,27	4,42	7,65	12,07
Mg II	279,08	8,86	7,65	16,51
Mg II	279,80	8,86	7,65	16,51
Mg II	279,55	4,43	7,65	12,08
Mn I	280,11	4,43	—	4,43
Mn I	279,48	4,44	—	4,44
Mn I	258,43	7,12	—	7,12
Mn II	260,57	4,75	7,44	12,19
Mn II	259,37	4,77	7,44	12,21
Mn II	257,61	4,81	7,44	12,25
Mn II	293,31	5,41	7,44	12,85
Ni I	341,48	3,66	—	3,66
Ni II	239,45	6,86	7,63	14,49
Pb I	283,31	4,38	—	4,38
Pb I	217,00	5,71	—	5,71
Pb II	220,35	7,37	7,42	14,79
Pd I	244,79	5,06	—	5,06
Pd I	342,12	4,58	—	4,58
Pd I	302,79	5,05	—	5,05
Pd II	248,89	8,34	8,09	16,43
Zn I	213,86	5,80	—	5,80
Zn I	330,26	7,78	—	7,78
Zn I	334,50	7,78	—	7,78
Zn II	206,20	6,01	9,39	15,40
Zn II	202,55	6,12	9,39	15,51
V I	318,34	3,91	—	3,91
V II	310,23	4,36	6,74	11,10
V II	318,77	4,96	6,74	11,70
Ti I	295,61	4,24	—	4,24
Ti I	319,99	3,92	—	3,92
Ti II	284,19	4,97	6,82	11,79
Ti II	321,71	3,89	6,82	10,71

с увеличением общей энергии возбуждения относительная интенсивность ионных линий заметно уменьшается, т.е. появляется матричный эффект;

как только общая энергия возбуждения ионов приближается к 1-му ПИ аргона (15,75 эВ), уменьшение

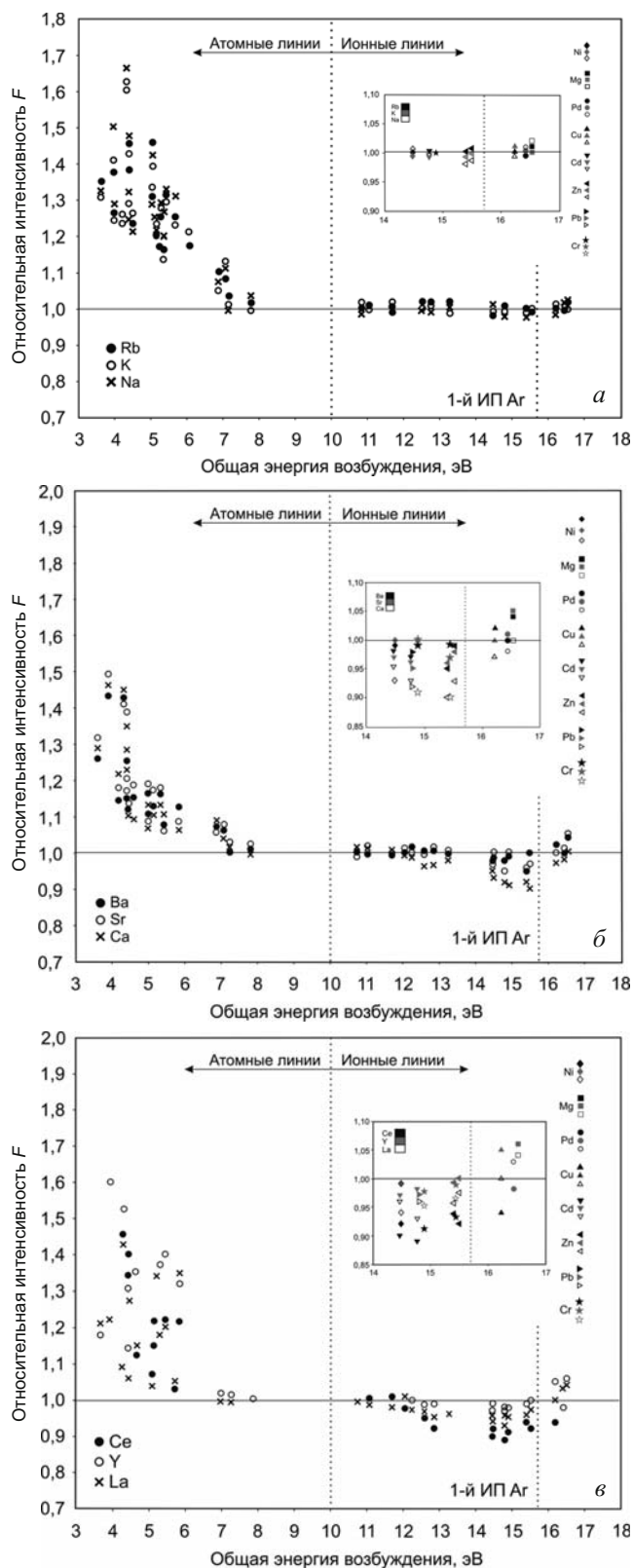


Рис. 1. Относительная интенсивность атомных и ионных спектральных линий определяемых элементов в присутствии 15 % матричного элемента: а — Rb, K и Na; б — Ba, Sr и Ca; в — Ce, La и Y (вставка показывает увеличенную часть графика в диапазоне 14 – 17 эВ)

интенсивности некоторых ионных линий для второй и третьей групп матричных элементов ослабляется,

F приближается к единице или даже увеличивается. Для первой группы матричных элементов (Rb, K, Na) ионные линии или практически не испытывают матричных помех, или отклонение значения F от единицы для линий, соответствующих переходам из высоколежащих энергетических состояний, очень мало.

Рассмотрим детально матричный эффект и сопутствующий ему механизм возбуждения для различных видов аналита.

Атомные спектральные линии. Увеличение интенсивности атомной эмиссии в плазменной струе ДДП в присутствии Rb, K, Na, Ca, Mg — известный факт, описанный в литературе. Здесь мы лишь отметим предлагаемый [6, 7] механизм возбуждения атомной эмиссии в присутствии легко- и среднеионизуемых матричных элементов. Матричный эффект для атомных спектральных линий в ДДП обусловлен тремя причинами: 1) сдвигом ионизационного равновесия в сторону образования атомов; 2) уменьшением диффузии атомов в радиальном направлении за счет ослабления внутреннего радиального электрического поля (амбиполярной диффузии); 3) общим «расширением» плазмы, увеличивающим коэффициент использования паров и время пребывания аналита в зоне возбуждения. Результаты нашего исследования подтверждают это заключение, если отнести вторую и третью группы исследуемых матричных элементов к среднеионизуемым по первому ИП.

Ионные линии, соответствующие переходам из низколежащих энергетических состояний (10 – 14 эВ). Наблюдаемый сдвиг ионизационного равновесия в плазме ДДП в присутствии исследуемых матричных элементов с более низким, чем у углерода, потенциалом ионизации предполагает уменьшение степени ионизации определяемых элементов и, следовательно, уменьшение интенсивности их ионных спектральных линий. Однако в наших экспериментах ионная эмиссия остается практически постоянной (в пределах погрешности эксперимента) до определенного энергетического уровня (≤ 14 эВ). Пространственное перераспределение заряженных частиц в плазме (амбиполярная и поперечная диффузия) в присутствии матричных элементов увеличивает время пребывания в зоне возбуждения не только атомов, но и ионов. Это уменьшает ожидаемое падение интенсивности ионных линий определяемых элементов от сдвига ион-атомного равновесия. Вместе с тем в аргоновой ч-ЛТР плазме, каковой является ДДП [2], существенную роль в усилении эмиссии ионов может играть ионизация Пеннинга ($Ar^* + M \rightarrow Ar + M^{+*} + e$). Существуют метастабильные уровни Ar^* (11,50 и 11,67 эВ) и Ar_2^* (10,2 и 14,0 эВ), которые могут участвовать в ионизации Пеннинга. Противоположные конкурирующие механизмы (сдвиг ион-атомного равновесия — с одной стороны, а также ионизация Пеннинга и ослабление амбиполярной и поперечной диффузии паров — с другой) способствуют тому, что ионные

спектральные линии с общей энергией возбуждения ≤ 14 эВ не испытывают плазмозвязанных матричных помех.

Ионные линии, соответствующие переходам из высоколежащих энергетических состояний (14 – 17 эВ). Очевидный матричный эффект наблюдается для ионной эмиссии элементов с общей энергией возбуждения > 14 эВ в присутствии матричных элементов второй и третьей групп. Вставки на рис. 1 отражают увеличенную часть графика от 14 до 17 эВ. Здесь механизм возникновения матричных помех удобно рассматривать отдельно для интервалов энергий 14 – 15,5 и 15,5 – 16,5 эВ.

Интервал энергий (14 – 15,5) эВ. В этом интервале энергий относительная интенсивность рассматриваемых ионных линий определяемых элементов для первой группы матричных элементов или не изменяется, или уменьшается очень незначительно для энергий порядка 15,5 эВ. Матричного эффекта фактически нет. Для второй и третьей групп матричных элементов имеет место заметное уменьшение значения F . В случае матричных элементов третьей группы матричный эффект увеличивается в ряду $Ce > La > Y$. Более значительный матричный эффект от второй и третьей групп матричных элементов мы связываем с их низким вторым ионизационным потенциалом. Как будет показано ниже, матричные элементы с низким вторым ИП «гасят» заселенность метастабильных возбужденных состояний аргона, тем самым уменьшая обусловленные ионизацией Пеннинга заселенности возбужденных ионных уровней определяемых элементов. Для более высоких значений общей энергии возбуждения также возрастает роль сдвига ионизационного равновесия в плазме в сторону уменьшения концентрации ионов.

Интервал энергий (15,75 – 16,5) эВ. Уменьшение относительной интенсивности F ослабляется, когда общая энергия возбуждения ионных линий приближается к первому ионизационному потенциалу аргона (15,75 эВ). Для ионных линий с общей энергией возбуждения $> 15,75$ эВ значение F приближается к единице (нет матричного эффекта) или даже увеличивается, как в случае атомных линий. Очевидно, что доминирующим механизмом возбуждения ионной эмиссии в этом интервале энергий является нерезонансная перезарядка, т.е. перенос заряда иона аргона в основном состоянии к атому аналита с его одновременным возбуждением ($Ar^+ + M \rightarrow Ar + M^{+*} + \Delta E$). Осуществление этой реакции, как известно, связано с рядом ограничений: малое значение величины ΔE (квазирезонансность уровней взаимодействующих частиц), удовлетворение правилу спинов Вигнера и др. Поэтому перенос заряда возможен только для специфических высоколежащих энергетических ионных уровней некоторых элементов. Степень воздействия реакции переноса заряда на эти уровни может быть различной в зависимости от полноты выполнения этих ограничений. Относительная интенсивность различных ква-

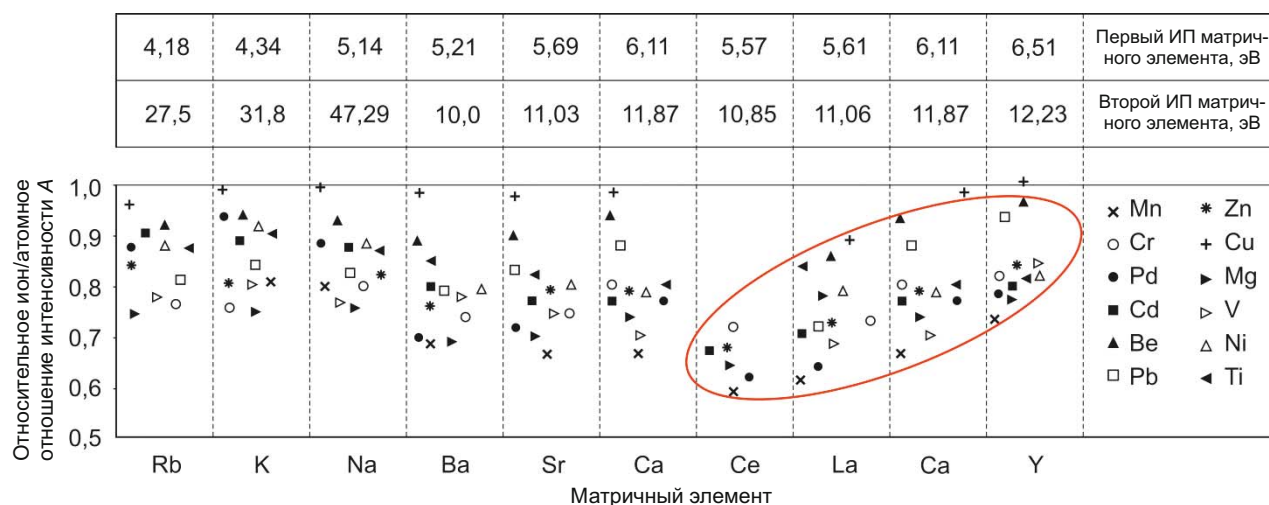


Рис. 2. Значения относительного ион/атомного отношения интенсивностей выбранных спектральных линий определяемых элементов (см. табл. 2) для различных матриц

зирезонансных эмиссионных линий в присутствии матрицы может меняться еще и потому, что перенос заряда является не единственным механизмом возбуждения этих уровней. Если перенос заряда только немного содействует общему возбуждению, а другие механизмы (термическое возбуждение в соответствии с формулой Саха – Больцмана или ионизация Пеннинга) доминируют, то квазирезонансные линии будут вести себя как «нормальные» ионные линии.

Второй ионизационный потенциал матричных элементов. Для оценки изменений только условий возбуждения спектров в присутствии исследуемых матриц (плазмосвязанный матричный эффект) по экспериментальным данным рассчитывали относительное ион/атомное отношение интенсивностей спектральных линий $A = (I_{\text{ион}}/I_{\text{атом}})_{\text{м}} / (I_{\text{ион}}/I_{\text{атом}})_0$. Используемые пары спектральных линий выделены в табл. 2 жирным шрифтом. На рис. 2 приведены значения A в присутствии той или иной матрицы (показаны в виде широкой полосы во избежание наложения точек). В настоящем исследовании мы не акцентируем внимание на поведении отдельных элементов в присутствии той или иной матрицы. Важны общие тенденции, которые можно сформулировать следующим образом.

Для всех матричных элементов относительное ион/атомное отношение интенсивностей рассматриваемых пар линий определяемых элементов меньше единицы.

Матричные помехи от Rb, K, Na примерно одинаковы в пределах погрешности эксперимента.

Для матричных элементов третьей группы (Ce, La, Y) имеет место четкая корреляция между их вторым ИП и изменением ион/атомного отношения интенсивностей линий определяемых элементов (на рис. 2 выделено эллипсом). Общей чертой матричных элементов этой группы являются их относительно низкие вторые ИП, составляющие от 10,85 до 12,23 эВ.

Матричные элементы Ba и Sr, имеющие самый низкий второй ИП (10,0 и 11,3 эВ соответственно) должны оказывать максимальный матричный эффект, однако это не так. Матричный эффект Ba и Sr сравним с Ca и значительно ниже, чем матричный эффект РЗЭ.

На рис. 3 показана та же зависимость A от второго ИП матрицы, но в несколько ином виде. Точки, соответствующие значениям A определяемых элементов в присутствии матричных элементов Ba и Sr, выпадают из общей закономерности: на графиках эти точки более крупные и выделены цветом.

Далее попытаемся осмыслить зависимость влияния матричных элементов от их второго ИП и понять причину аномального влияния Ba, Sr и Ca.

Предполагаемый механизм влияния матричных элементов с низким вторым ионизационным потенциалом. На первый взгляд, связь матричных помех со вторым ИП матричного элемента можно приписать образованию двухзарядного иона матричного элемента: появляется дополнительный канал для производства электронов. Однако дополнительная генерация электронов от двухкратной ионизации матричного элемента будет незначительной (не более 10 %) [8]. Маловероятно, чтобы такое незначительное увеличение электронной плотности воздействовало на механизм возникновения матричного эффекта (рост столкновительного возбуждения, сдвиг ионизационного равновесия для аналита, ион-электронная рекомбинация, амбиполярная диффузия). Различное влияние матричных элементов с близкими значениями второго ИП (Ba, Sr, Ca — с одной стороны и Ce, La, Y — с другой) на аналитический сигнал также подтверждает отсутствие вклада незначительной дополнительной генерации электронов в возникновение матричных помех. Логично предположить, что влияние рассматриваемых матричных элементов определяется другими факторами.

В этом контексте рассмотрим ионизацию Пеннинга. О немаловажной роли этого процесса при возбуж-

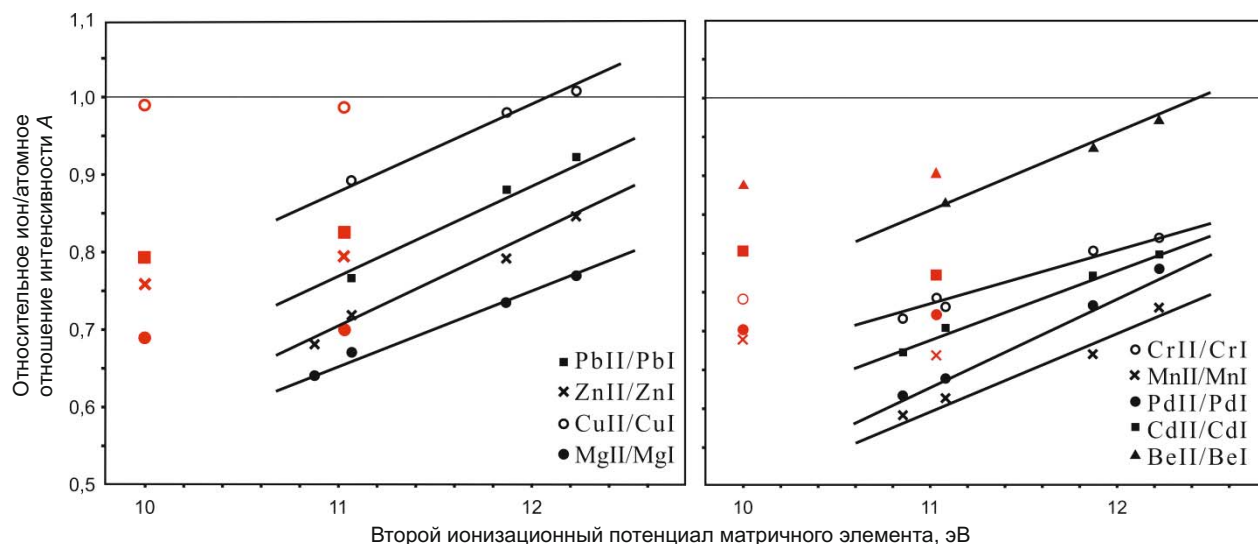
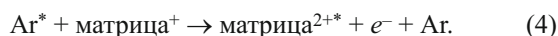
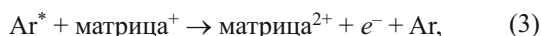
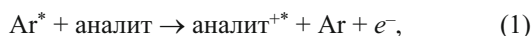


Рис. 3. Зависимость относительного ион/атомного отношения интенсивностей спектральных линий определяемых элементов от второго ионизационного потенциала матричных элементов второй и третьей групп (см. рис. 2)

дении аналита в ДДП было сказано выше. Естественно предположить, что ионизация Пеннинга является важным механизмом для ионизации и возбуждения ионных уровней не только аналита, но и матричного элемента. Если метастабильные атомы аргона Ar^* взаимодействуют с однозарядными ионами матричных элементов, то вследствие близости энергии возбуждения аргона и второго ИП матричного элемента вполне возможно образование двухзарядного матричного элемента. Для матриц с низким вторым ИП энергии Ar^* достаточно, чтобы не только дважды ионизовать матричный элемент, но и возбудить ион. Вследствие такой двойной ионизации Пеннинга заселенность Ar^* уменьшится. Образовавшиеся двухзарядные ионы матричного элемента вследствие их высокой потенциальной энергии будут рекомбинировать с электронами плазмы. Известно, что скорость ион-электронной рекомбинации прямо пропорциональна заряду иона, поэтому эффективность ион-электронной рекомбинации для двухзарядных ионов будет в несколько раз большей, чем для однозарядных. Как только произойдет ион-электронная рекомбинация двухзарядного иона матричного элемента, образовавшийся однозарядный ион будет снова доступен для взаимодействия с Ar^* . Схематически диаграмма этого циклического процесса, включающего ионизацию Пеннинга и последующую ион-электронную рекомбинацию, представлена ниже:



Суммарным эффектом является значительное снижение концентрации возбужденных атомов аргона (уравнения 2 и 3) и, следовательно, падение эффективности возбуждения ионных уровней аналита и интенсивностей соответствующих ионных линий (уравнение 1).

Согласно реакции (4) имеет место аналогичный цикл: ионизация Пеннинга, релаксация M^{2+*} до M^{2+} и последующая ион-электронная рекомбинация до M^+ . Реакция (4) может иметь место только для таких матричных элементов, как Ce, La, Y, и невозможна для Ba, Sr, Ca. В табл. 1 приведены характеристики исследуемых матричных элементов: энергия основного состояния и энергия низлежащего уровня (или первого возбужденного состояния) двухзарядного иона M^{2+} , а также электронные конфигурации этих уровней. В табл. 1 показана существенная разница характеристик между двумя группами матричных элементов с низким вторым ИП. Двухзарядные ионы Ba, Sr и Ca имеют электронную конфигурацию инертного газа, основными особенностями которой являются отсутствие низлежащих энергетических уровней и высокая энергия первого возбужденного состояния M^{2+} . Для возбуждения Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} необходима энергия 16,48, 21,86 и 25,22 эВ соответственно, что выше энергии основного состояния соответствующего двухзарядного иона. Такая высокая энергия первого возбужденного состояния дает основание считать, что ионы Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} всегда находятся только в основном электронном состоянии. Эти матричные элементы не имеют низлежащих энергетических уровней M^{2+} : первое возбужденное состояние M^{2+} слишком высоко, чтобы быть заселенным за счет ионизации Пеннинга. Напротив, вследствие неполного заполнения f -оболочки Ce, La и Y низлежащие энергетические уровни этих элементов доступны для возбуждения M^{2+} . На рис. 4 представлена диаграмма энергетических

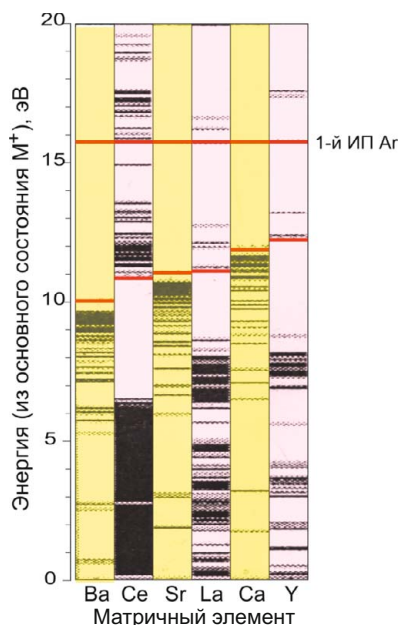


Рис. 4. Диаграмма энергетических уровней одно- и двухзарядных ионов матричных элементов (матричные элементы расположены слева направо по мере возрастания их вторых ионизационных потенциалов; энергия «0» соответствует основному состоянию однозарядного иона; второй ИП обозначен отдельной для каждого элемента красной линией)

уровней для M^+ и M^{2+} исследуемых матричных элементов с низким вторым ИП [9, 10].

Диаграмма наглядно демонстрирует, что Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} не имеют энергетических уровней между основным состоянием их двухзарядного иона и первым ионизационным потенциалом аргона (15,75 эВ). Напротив, Ce^{2+} , La^{2+} и Y^{2+} имеют возбужденные уровни, которые могут быть заселены за счет ионизации Пеннинга однозарядного иона (уравнение 4). В связи с этим уменьшение концентрации возбужденных атомов Ar^* в присутствии этих матричных элементов более значительно и, соответственно, больше матричный эффект.

Таким образом, установлен новый вид матричных помех в ДДП, обусловленных низким вторым ИП матричного элемента. Присутствие такой матрицы способствует уменьшению заселенности метастабильных уровней аргона (Ar^*) и, следовательно, уменьшению эффективности возбуждения ионных энергетических уровней аналита при ионизации Пеннинга. Степень уменьшения концентрации Ar^* связана не только с величиной 2-го ИП, но и наличием у двухзарядного иона матричного элемента низколежащих энергетических уровней.

Настоящее исследование показало, что возбуждение эмиссионных линий в плазме ДДП протекает по нескольким механизмам. Наблюдаемый матричный эффект представляет собой суммарный вклад различных механизмов возбуждения спектральных линий. Коррекцию плазмосвязанных матричных помех для атомной эмиссии достаточно просто осуществить

с помощью метода внутренней стандартизации: энергии возбуждения спектральных линий определяемого элемента и элемента сравнения должны быть близкими. Для ионной эмиссии близость энергетических характеристик аналитической пары спектральных линий может быть недостаточной — должны быть подобными также доминирующие механизмы возбуждения обеих спектральных линий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zaksas N. P. Comparison of excitation mechanisms in the analytical regions of a high-power two-jet plasma / *Spectrochim. Acta. Part B*. 2015. Vol. 109. P. 39 – 43.
2. Черевко А. С. Исследование степени нарушения локального термодинамического равновесия в аналитической зоне дугового двухструйного плазматрона / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 42 – 47.
3. Тагильцев А. П. Спектральный и химико-спектральный методы анализа проб сложного состава с использованием двухструйного плазматрона: дис. ... канд. техн. наук. — Новосибирск: ИХ СО РАН, 1986.
4. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и возможности / *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
5. Черевко А. С., Полякова Г. Е. К вопросу о механизме возбуждения спектров запыленной твердым аэрозолем плазменной струи дугового аргонового двухструйного плазматрона / *Журн. аналит. химии*. 2002. Т. 57. № 12. С. 1262 – 1266.
6. Yudelevich I. G., Cherevko A. S., Engelsht V. S. et al. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1984. Vol. 39. P. 777 – 785.
7. Черевко А. С., Сысо А. И. Атомно-эмиссионное спектрографическое определение микроэлементов в объектах окружающей среды с дуговым аргоновым двухструйным плазматроном / *Журн. аналит. химии*. 2009. Т. 64. № 8. С. 828 – 836.
8. Vanhaecke F., Vandecasteele C., Vanhoe H., Dams R. Study of the intensity of M^+ , M^{2+} , MO^+ signals in ICP-MS as a function of instrumental parameters / *Microchim. Acta*. 1992. Vol. 108. P. 41 – 51.
9. Moore C. E. Atomic energy levels as derived from the analyses of optical spectra. — Washington: National Bureau of Standards, 1971.
10. Martin M. C., Zalubas R., Hagan L. Atomic energy levels — The Rare-Earth Elements. — Washington: National Bureau of Standards, 1978.
11. Ralchenko Yu., Kramida A. E., Reader J., and Team (2011). NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0). URL: <http://physics.nist.gov/asd> (2012, April 25).
12. Hellentin P. The spectrum of doubly ionized barium / *Physica Scripta*. 1976. Vol. 13. P. 155 – 165.
13. Persson W., Valind S. The spectrum of doubly ionized strontium / *Physica Scripta*. 1972. Vol. 5. P. 187 – 200.

REFERENCES

1. Zaksas N. P. Comparison of excitation mechanisms in the analytical regions of a high-power two-jet plasma / *Spectrochim. Acta. Part B*. 2015. Vol. 109. P. 39 – 43.
2. Cherevko A. S. Issledovanie stepeni narusheniya lokal'nogo termodinamicheskogo ravnovesiya v analiticheskoi zone dugovogo dvukhstruynogo plazmotrona [Study of the degree of violation of local thermodynamic equilibrium in analytical zone of two-jet plasmatron] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 42 – 47 [in Russian].
3. Tagil'tsev A. P. Spektral'nyi i khimiko-spektral'nyi metody analiza prob slozhnogo sostava s ispol'zovaniem dvukhstruynogo plazmotrona [Spectral and chemical-spectral methods of analysis of samples of complex composition with the two-jet plasmatron]. Author's Abstract of Candidate's Thesis. — Novosibirsk: Izd. INKh SO RAN, 1986 [in Russian].
4. Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R. Multichannel analyzers of atomic emission spectra: current state and analytical potentials / *J. Anal. Chem.* 2012. Vol. 67. N 7. P. 632 – 641.
5. Cherevko A. S., Polyakova G. E. Mechanism of spectrum excitation in a solid aerosol — laden plasma jet of a two-jet argon arc plasmatron / *J. Anal. Chem.* 2002. Vol. 57. N 12. P. 1076 – 1080.

6. Yudelevich I. G., Cherevko A. S., Engelsht V. S. et al. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples / Spectrochim. Acta. Part B. 1984. Vol. 39. P. 777 – 785.
7. Cherevko A. S., Syso A. I. Atomic emission spectrographic determination of trace elements in environmental objects using a two-jet argon arc plasmatron / J. Anal. Chem. 2009. Vol. 64. N 8. P. 806 – 814.
8. Vanhaecke F., Vandecasteele C., Vanhoe H., Dams R. Study of the intensity of M^+ , M^{2+} , MO^+ signals in ICP-MS as a function of instrumental parameters / Microchim. Acta. 1992. Vol. 108. P. 41 – 51.
9. Moore C. E. Atomic energy levels as derived from the analyses of optical spectra. — Washington: National Bureau of Standards, 1971.
10. Martin M. C., Zalubas R., Hagan L. Atomic energy levels — The Rare-Earth Elements. — Washington: National Bureau of Standards, 1978.
11. Ralchenko Yu., Kramida A. E., Reader J., and Team (2011). NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0). URL: <http://physics.nist.gov/asd> (2012, April 25).
12. Hellentin P. The spectrum of doubly ionized barium / Physica Scripta. 1976. Vol. 13. P. 155 – 165.
13. Persson W., Valind S. The spectrum of doubly ionized strontium / Physica Scripta. 1972. Vol. 5. P. 187 – 200.

УДК 543.423.1;543.07

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УСТАНОВКИ «ПОТОК» И ДУГОВОГО ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА «ФАКЕЛ»

© А. С. Шавекин¹, А. В. Купцов², С. Б. Заякина¹, Г. Н. Аношин^{1,3}

Статья поступила 25 октября 2016 г.

Проведено определение золота, палладия и платины методом сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа в образцах сравнения с использованием двух спектральных комплексов «Гранд-Поток» и «Гранд-Факел». Комплексы отличаются только источниками возбуждения спектров: «Поток» — электродуговая установка для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания, «Факел» — двухструйный дуговой плазмотрон. Измерена температура плазмы в этих источниках: «Поток» — 5346 К, «Факел» — 7478 К. Показано, что увеличение температуры плазмы приводит к увеличению интенсивности спектральных линий аналитов более чем на порядок величины, что определяет преимущество использования плазмотрона при определении благородных металлов. Установлено, что пределы обнаружения благородных металлов, полученные с помощью спектрального комплекса «Гранд-Факел» ниже, чем при использовании комплекса «Гранд-Поток»: золота — в 56 раз, палладия — в 11 раз, платины — в 77 раз.

Ключевые слова: сцинтилляционный атомно-эмиссионный спектральный анализ; двухструйный дуговой плазмотрон; многоканальные спектрометры; анализатор МАЭС.

Сцинтилляционный метод эмиссионного спектрального анализа позволяет получить ценную информацию о составе и свойствах пробы, вводимой в источник возбуждения спектров [1]. По количеству вспышек (под вспышкой подразумевается появление в спектре и изменение интенсивности линии аналита по времени) можно судить о количестве частиц аналита в пробе, продолжительность вспышки характеризует размер частицы, а интенсивность — концентрацию в ней искомого элемента.

Условия возбуждения спектра в разных источниках различны, потому спектры одного образца, зарегистрированные с использованием одинаковых спектро-

метров, могут сильно различаться.

Целью работы является сравнение результатов сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа при использовании двух разных источников возбуждения спектра порошковых проб: электродуговой установки для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» и дугового двухструйного плазмотрона «Факел» [2, 3].

Аппаратура. Спектральный комплекс «Гранд-Поток» предназначен для экспресс-анализа порошковых проб природного и промышленного происхождения и включает установку «Поток», спектрометр «Гранд», а также вспомогательное оборудование для пробоподготовки. Методом просыпки-вдувания через вертикальную трубку порошкообразную пробу вводят в элект-

¹ Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: shavekin@igm.nsc.ru

² Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

³ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск, Россия.