

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-82-85

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД» ПРИ АНАЛИЗЕ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЫ

© Олег Владимирович Пелипасов^{1,2}, Роман Александрович Лохтин², Владимир Александрович Лабусов^{1,2,3}, Наталья Геннадьевна Пелевина⁴

¹ Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: pelipasov@gmail.com

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

³ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

⁴ Филиал РГП «НЦ КИМС РК» «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск, Казахстан.

Статья поступила 10 октября 2018 г. Поступила после доработки 15 октября 2018 г. Принята к публикации 25 ноября 2018 г.

Показана возможность использования спектрометра «Гранд» с гибридной сборкой линеек фотодетекторов БЛПП-2000 производства «ВМК-Оптоэлектроника» для анализа растворов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Для прототипа спектрометра «Гранд-ИСП», состоящего из спектрометра «Гранд», ВЧ-генератора плазмы и источника питания ВЧ-генератора, определены аналитические характеристики: предел обнаружения элементов, долговременная стабильность, линейный динамический диапазон градуировочной зависимости для определения нескольких элементов, а также оптимальные параметры работы ВЧ-генератора. Линейный динамический диапазон составляет 10^5 при использовании одной аналитической линии элемента, долговременная стабильность — менее 2 % за 6 ч без использования внутреннего стандарта. Пределы обнаружения не уступают соответствующим характеристикам современных ИСП-спектрометров с аксиальным обзором плазмы и лежат в диапазоне суб-мкг/л. Показана возможность вычитания спектра холостой пробы из спектра анализируемой пробы с помощью программного обеспечения «Атом» для устранения эффекта наложения фона плазмы, например молекулярной полосы ОН, на аналитические линии элементов. Полученные аналитические характеристики спектрометра позволяют использовать его как для создания нового комплекса с ИСП, так и для восстановления работоспособности неисправных ИСП-спектрометров.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ; индуктивно-связанная плазма; источник возбуждения спектров; ВЧ-генератор; спектрометр; аналитические характеристики.

ANALYTICAL CAPABILITIES OF A “GRAND” SPECTROMETER IN ANALYSIS OF SOLUTIONS USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

© Oleg V. Pelipasov^{1,2}, Roman A. Lokhtin², Vladimir A. Labusov^{1,2,3}, Natal'ya G. Pelevina⁴

¹ Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.

² “VMK-Optoelektronika”, Novosibirsk, Russia; e-mail: pelipasov@gmail.com

³ Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia.

⁴ Affiliate of VNIItsvetmet, Ust'-Kamenogorsk, Kazakhstan.

Received October 10, 2018. Revised October 15, 2018. Accepted November 25, 2018.

It has been shown that “Grand” spectrometers based on a hybrid assembly of BLPP-2000 photodetector arrays produced by “VMK-Optoelektronika” can be used for atomic emission spectral analysis of solutions using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). For the prototype of a “Grand-ICP” spectrometer consisting of “Grand” spectrometer, microwave plasma generator, and RF (radiofrequency) generator, the following analytical characteristics were determined: element detection limit, long-term stability, linear ranges of calibration graphs for several elements, and optimal operating parameters of the microwave generator. The linear concentration range of analyte elements is 10^5 when using a single analytical line of the element. The long-term stability is less than 2% in 6 h without using an internal standard. The detection limits are comparable to those of modern ICP spectrometers with an axial plasma survey and lie in a range of sub-microgram per liter. It has been found that the effect of superposition of the spectral lines of the plasma background, for example, OH molecular lines or others, on the

analyte lines can be eliminated by subtracting the blank sample spectrum from the analyte spectrum using Atom software. The analytical characteristics of the spectrometer allow the use of the device both for developing new ICP- based systems and restoring the performance of defective ICP spectrometers.

Keywords: atomic emission analysis; inductively coupled plasma; excitation source; RF generator; spectrometer; analytical characteristics.

В настоящее время самым популярным методом элементного анализа растворов является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой благодаря таким ее преимуществам, как пределы обнаружения (ПО) элементов ниже 1 мкг/л, высокая температура возбуждения элементов, низкие матричные влияния, высокая временная и пространственная стабильность плазмы и др. [1]. Опыт показывает, что при эксплуатации спектральных комплексов АЭС-ИСП в аналитических лабораториях долговечность источника ИСП часто превышает долговечность спектрометра. Для замены вышедшего из строя спектрометра можно использовать отечественный спектрометр «Гранд», регистрация спектров в котором осуществляется гибридными сборками линеек фотодетекторов [2].

Цель настоящей работы — оценка аналитических возможностей спектрометра «Гранд» с источником ИСП при анализе растворов. Спектры регистрирует анализатор МАЭС с гибридной сборкой из 14 линеек фотодетекторов БЛПП-2000.

Для получения аргоновой индуктивно-связанной плазмы использовали высокочастотный генератор от спектрометра Quantima GBC Scientific (Австралия), работающий на частоте 40,68 МГц. Высокочастотный генератор принадлежит классу «С», в котором используется триод 3CX1500D, как и в ИСП-спектрометрах компании Varian. Для питания ВЧ-генератора GBC был использован источник питания ИСП-МС Elan 6500. Для защиты от ВЧ излучения, света плазмы и вредных продуктов горения был изготовлен специальный бокс-штатив, в котором были размещены ВЧ-генератор, индуктор, держатель кварцевой горелки, горелка ML175005 и система ввода пробы, состоящая из распылительной камеры ML180021, пневматического распылителя TR-50-A1 и перистальтического насоса Gilson Minipulse 2. Поджиг плазмы осуществлялся высоковольтной искрой, введенной в промежуточный поток газа горелки. Холодный «хвост» плазмы удалялся с оптического пути воздушным «ножом». Спектры регистрировал спектрометр «Гранд» с неклассической дифракционной решеткой 2400 штр./мм. Детектором являлся анализатор МАЭС, состоящий из 14 кристаллов БЛПП-2000, обладающих высокой квантовой эффективностью в ультрафиолетовой и видимой

областях спектра [2]. Спектрометр позволяет регистрировать весь спектр одновременно в области длин волн 190 – 350 нм со временем экспозиции от 2 мс. В измерениях использовался аксиальный обзор плазмы с горизонтально расположенной плазменной горелкой.

Основные параметры ИСП-генератора и многоканального спектрометра «Гранд» приведены ниже:

<i>Параметр</i>	<i>Значение</i>
Мощность, Вт	1200
Поток аргона, л/мин	
охлаждающий	10
промежуточный, л/мин	0,2
распылителя, л/мин	0,7
Обзор плазмы	Аксиальный
Скорость перистальтического насоса, мин ⁻¹	
в режиме измерения	10
в режиме промывки	60
Время анализа одной пробы, с	10
Количество реплик	3
Ширина щели спектрометра, мкм	15
Время стабилизации плазмы с момента	
холодного старта до измерений, мин	10
Освещение входной	
щели спектрометра	1:1 ахромат $f = 110$ мм
Базовая экспозиция многоканального	
детектора, мс.	От 2 до 250
Спектральный диапазон, нм.	190 – 350
Спектральное разрешение, пм	10
Температура стабилизации детектора, °С	20

Обработка полученных спектров включала операцию вычитания спектра холостой пробы (blank) из спектра анализируемой пробы (рис. 1). В результате получается спектр пробы без молекулярных полос или других составляющих фона плазмы, что значительно облегчает выбор аналитической линии при низких содержаниях аналита в пробе и построение градуировочных графиков. Кроме операции вычитания спектра, программа «Атом» позволяет проводить коррекцию межэлементных влияний, наложений и многое другое.

На рис. 2 показаны примеры градуировочных графиков для определения Cd, Ni, Mn и Zn в растворах с концентрациями от 8 мкг/л до 50 мг/л. Растворы, содержащие 50; 5,0; 1,0; 0,2; 0,04, 0,008 мг/л определяемого элемента, готовили методом разбавления деионизированной водой с удельным сопротивлением 18 МОм·см. В качестве аналитических выбирали, как прави-

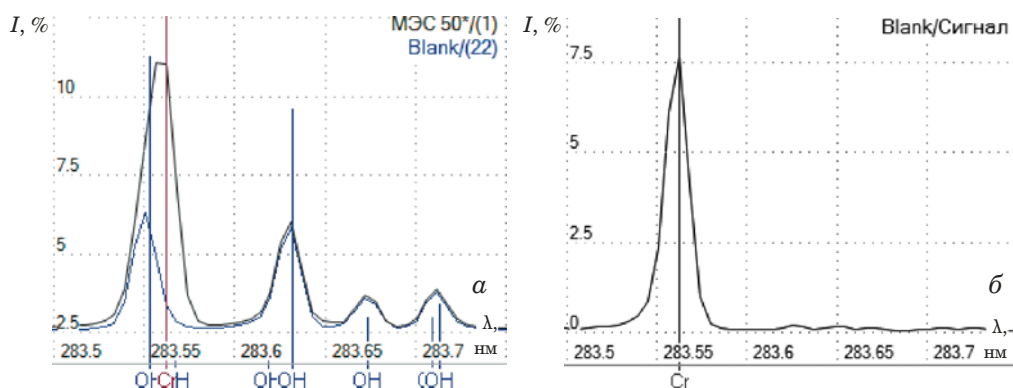


Рис. 1. Пример наложения спектров холостой (blank) и анализируемой (МЭС-50, 50 мкг/л) проб в области линии Cr II 283,56 нм (а) и результат их вычитания (б)

ло, самые интенсивные линии, свободные от спектральных помех. Линейный динамический диапазон градуировочной зависимости при использовании одной спектральной линии элемента составляет 10^5 .

Долговременная стабильность аналитического сигнала, измеряемого периодически каждые 2,5 мин со временем интегрирования спектра

10 с в течение 6 ч без остановки системы распыления пробы и выключения плазмы и без использования внутреннего стандарта, составляет менее 2 % (рис. 3), что сравнимо с современными ИСП-спектрометрами.

Пределы обнаружения элементов, рассчитанные по 3 σ -критерию, приведены в таблице. Видно, что полученные значения ПО сопоставимы с

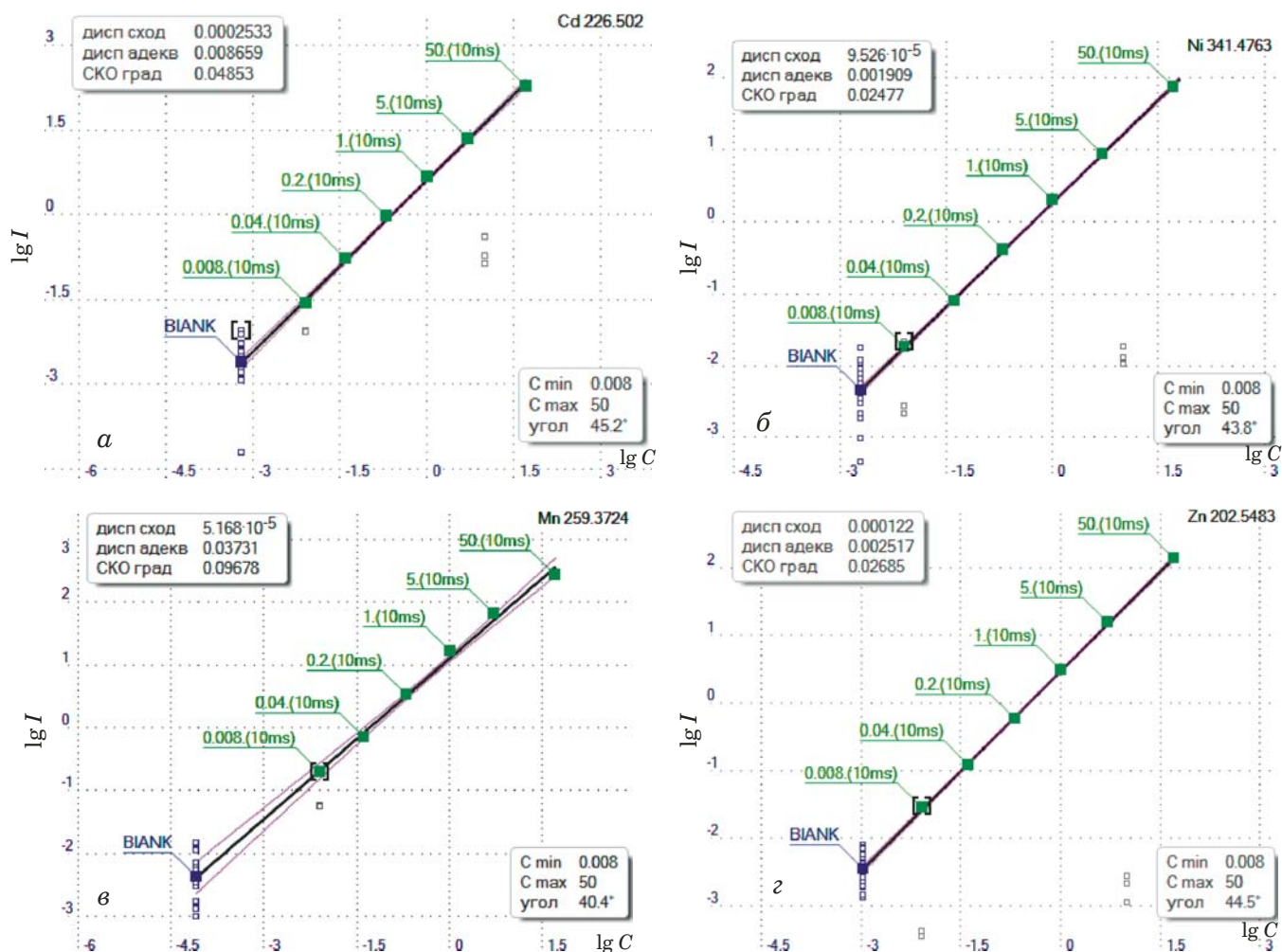


Рис. 2. Примеры градуировочных графиков для определения Cd (а), Ni (б), Mn (в), Zn (г)

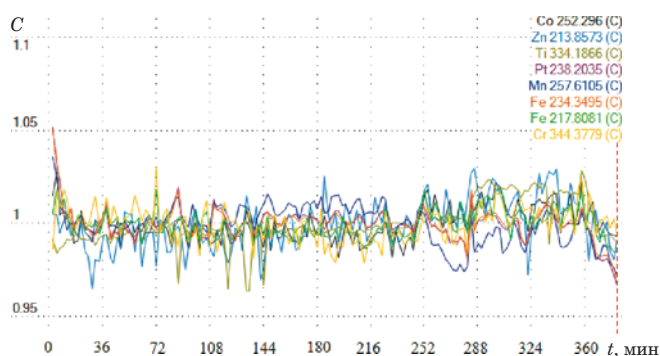


Рис. 3. Зависимость концентрации элементов в растворе от времени

аналогичными значениями для современных ИСП-спектрометров.

Таким образом, создан экспериментальный макет спектрометра «Гранд» с гибридной сборкой линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и источником ИСП и оценены его аналитические возможности. Линейный динамический диапазон градуировочной зависимости для определения ряда элементов составляет 10^5 при использовании одной аналитической линии, долговременная стабильность — менее 2 % за 6 ч без использования внутреннего стандарта. Пределы обнаружения не уступают аналогичным характеристикам для современных ИСП-спектрометров и лежат в диапазоне суб-мкг/л. Полученные аналитические характеристики спектрометра позволяют использовать его как для создания нового комплекса с ИСП, так и для восстановления

работоспособности неисправных ИСП-спектрометров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hill S. J. (ed.) Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications (2nd Ed.) — Blackwell Publ., 2007. — 448 p.
2. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Зарубин И. А. Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 15 – 20.
3. Thermo Scientific iCAP 6000 Series ICP Instrument Detection Limits. <https://static.thermoscientific.com/images/D10699~.pdf> (дата обращения 30.07.2018).
4. Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). Application e-Handbook. <https://www.agilent.com/cs/library/brochures/ICP-OES-5991-8147EN-eBook.pdf> (дата обращения 30.07.2018).
5. The Analysis of Water and Wastes by U. S. EPA Method 200.7 Using the Optima 8300 ICP-OES and prepFAST Auto-Dilution/Calibration System. https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_Optima-8300-prepFAST-US-EPA-200.pdf (дата обращения 30.07.2018).

REFERENCES

1. Hill S. J. (ed.) Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications (2nd Ed.) — Blackwell Publ., 2007. — 448 p.
2. Labusov V. A., Garanin V. G., Zarubin I. A. New Spectral Systems Based on MAES Analyzers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 15 – 20 [in Russian].
3. Thermo Scientific iCAP 6000 Series ICP Instrument Detection Limits. <https://static.thermoscientific.com/images/D10699~.pdf> (accessed 30.07.2018).
4. Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). Application e-Handbook. <https://www.agilent.com/cs/library/brochures/ICP-OES-5991-8147EN-eBook.pdf> (accessed 30.07.2018).
5. The Analysis of Water and Wastes by U. S. EPA Method 200.7 Using the Optima 8300 ICP-OES and prepFAST Auto-Dilution/Calibration System. https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_Optima-8300-prepFAST-US-EPA-200.pdf (accessed 30.07.2018).

Пределы обнаружения, полученные с использованием макета спектрометра «Гранд-ИСП», спектрометров Thermo iCAP 6500, Agilent ICP-AES 5100 и Perkin Elmer Optima 8300 (мкг/л)

Определяемый элемент	λ , нм	Спектрометр			
		«Гранд-ИСП»	iCAP 6500 [3]	Agilent 5100 SVDV [4]	Optima 8300 [5]
B	249,77	0,36	н.д.	0,8	0,66
Cd	214,44	0,10	0,07	0,35	н.д.
Cd	226,50	0,03	н.д.	0,2	0,05
Co	228,62	0,22	0,51	0,6	0,21
Cr	205,56	0,28	0,21	0,5	0,12 (267,71)
Cu	324,75	0,25	0,39	0,5	0,48
Fe	259,94	0,22	0,25	0,5	0,16
Mg	279,55	0,09	0,01	н.д.	0,11 (285,21)
Mn	257,61	0,07	0,07	0,1	0,02
Ni	231,60	0,5	0,36	0,9	0,21
Ti	336,12	0,04	0,3	0,1	0,05 (334,94)
V	292,40	0,1	н.д.	0,4	0,15
V	309,31	0,1	0,23	н.д.	н.д.
Zn	213,86	0,35	0,19	0,3	0,1 (206,20)

Примечание. Для спектрометра Optima 8300 в скобках приведены длины волн используемых аналитических линий; «н.д.» — сведения в цитируемом источнике отсутствуют.