

УДК 543.423

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ ДВУХСТРУЙНОЙ ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ: ДОСТОИНСТВА И ОГРАНИЧЕНИЯ

© Н. П. Заксас¹, А. Ф. Веряскин², В. А. Лабусов²*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Проведено сравнение возможностей аналитических зон двухструйной плазмы высокой мощности. Показано, что зона до слияния плазменных струй обеспечивает более низкие пределы обнаружения элементов, но при анализе термостойких материалов имеет место сильная зависимость эффективности испарения от размера частиц. В зоне после слияния струй наблюдается более эффективное испарение проб, но пределы обнаружения элементов хуже, чем в зоне до слияния, из-за высокого ровня фона. Выбор зоны наблюдения зависит от конкретной аналитической задачи.

Ключевые слова: двухструйная дуговая плазма; аналитические зоны; пределы обнаружения; эффективность испарения; влияние основы пробы.

Двухструйная дуговая плазма (ДДП) высокой мощности (~10 кВт), разработанная в середине 70-х годов в Институте физики Киргизской АН, применяется для атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб [1]. Известны две аналитические зоны ДДП — до и после слияния плазменных струй (рис. 1). Наличие двух аналитических зон в ДДП было впервые показано А. С. Черевко и др. в 1988 г. [2], до этого наблюдение спектров эмиссии проводили только в зоне после слияния (ЗПС) струй. Аналитические работы с использованием зоны до слияния (ЗДС) струй относятся уже к 2000-м годам. ЗДС нашла применение для анализа биологических проб [3–5], высокочистых материалов [6–9], объектов окружающей среды [10]. В настоящее время для анализа используют как ЗДС, так и ЗПС. Остается открытым вопрос, какую из этих зон лучше использовать. Цель настоящей работы — оценить возможности каждой из зон наблюдения для решения конкретных аналитических задач, сравнить пределы обнаружения (ПО) элементов, эф-

фективность испарения проб и матричные влияния в этих зонах.

Все исследования проводили на плазмотроне новой конструкции «Факел» производства фирмы «ВМК-Оптоэлектроника». Системы питания плазмотрона, регулирования тока электрической дуги, газовых потоков и автоматической подачи пробы полностью управляются компьютером. Для регистрации спектров использовали спектрометр «Гранд» с вогнутой дифракционной решеткой (2400 штр/мм) и двумя многокристалльными сборками линеек фотодиодов, являющихся основой многоканального анализатора эмиссионных спектров и позволяющих проводить регистрацию в диапазонах 190–350 и 390–470 нм [11, 12].

Эффективный ввод пробы в плазму можно обеспечить при сравнительно небольших расходах плазмообразующего газа. На рис. 2 показан вид плазменного факела, полученного при расходах плазмообразующего аргона 3 и 5 л/мин, транспортирующего — 1 л/мин и силе тока 85 А. Видно, что при расходе плазмообра-

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

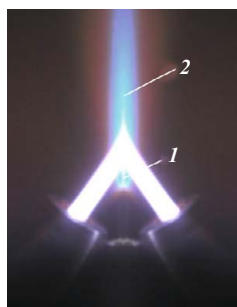


Рис. 1. Аналитические зоны ДДП: 1 — до слияния струй; 2 — после слияния

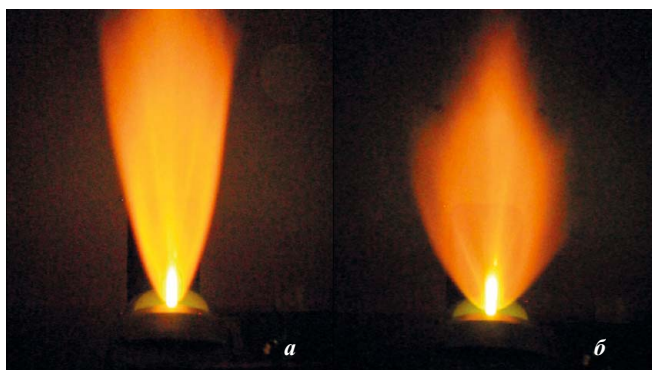


Рис. 2. Вид плазменного факела сбоку при расходе плазмообразующего газа 3 (а) и 5 л/мин (б)

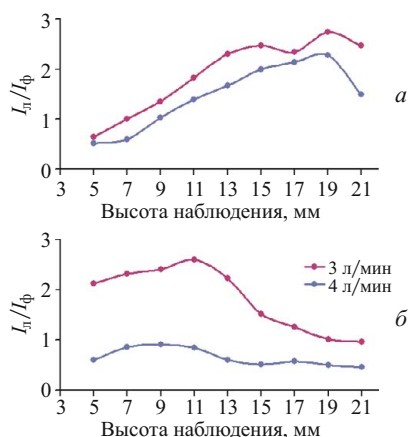


Рис. 3. Распределение I_L/I_F для линий Cu I 324,75 нм (а) и Mn II 260,57 нм (б) вдоль зоны после слияния струй при расходах плазмообразующего газа 3 и 4 л/мин

зующего газа 5 л/мин факел шире, что обусловлено частичными боковыми потерями при столкновении транспортирующего потока с плотными плазменными струями. Чем больше расход плазмообразующего газа, тем больше потери, что приводит к уменьшению коэффициента использования пробы в ЗПС. Изучение поведения широкого круга элементов в графитовом порошке (ГП) показало, что в ЗПС большее значение I_L/I_F (I_L — интенсивность линий, I_F — интенсивность фона) наблюдается при небольших расходах плазмообразующего газа. В качестве примера на рис. 3 приведены распределения I_L/I_F для линий Cu I 324,75 нм и Mn II 260,57 нм вдоль ЗПС при расходах плазмообразующего газа 3 и 4 л/мин.

Видно, что значения I_L/I_F больше при 3 л/мин. Дальнейшее сравнение аналитических зон проводили в следующих условиях: сила тока дуги — 85 А, расход плазмообразующего газа — 3 л/мин, транспортирующего — 1 л/мин.

Распределение I_L и I_L/I_F вдоль плазменного факела. На рис. 4 показано распределение I_L и I_L/I_F вдоль плазменного факела для атомных линий элементов с разными потенциалами ионизации, полученное при введении в плазму ГП с добавленными примесями: Mn I 280,11 нм ($E_i = 7,43$ эВ); Al I 308,22 нм ($E_i = 5,98$ эВ); Cd I 228,80 нм ($E_i = 8,99$ эВ); Fe I 302,06 нм ($E_i = 7,87$ эВ). Максимальная интенсивность аналитических линий элементов наблюдается в зоне слияния плазменных струй (высота наблюдения 0 мм) и прилегающей к ней области, но значения I_L/I_F в этой области минимальны из-за высокой эмиссии фона. Аналогичная закономерность наблюдается и для ионных линий элементов. Для всех исследуемых элементов значения I_L/I_F в ЗДС в несколько раз выше, чем в ЗПС, что обеспечивает более низкие ПО элементов в этой зоне. Представленные результаты хорошо согласуются с полученными на плазмотроне старой конструкции [2].

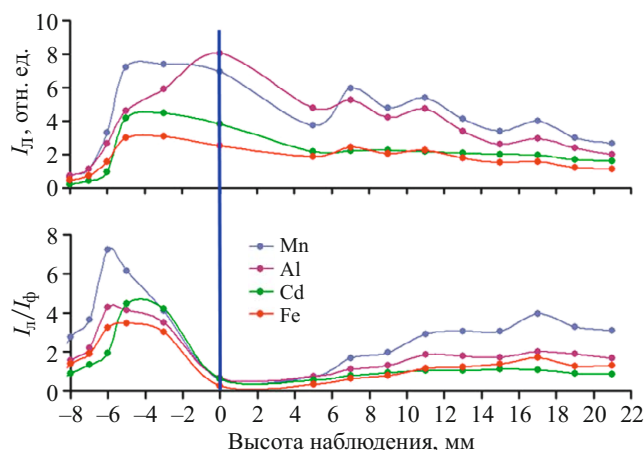


Рис. 4. Распределение I_L и I_L/I_F элементов вдоль плазменного факела

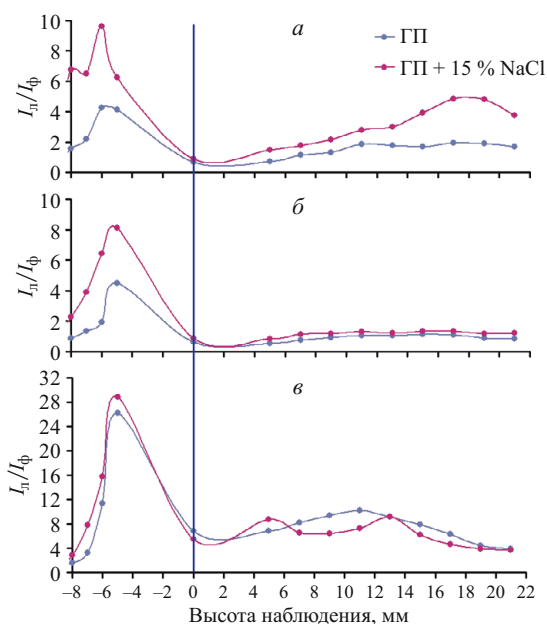


Рис. 5. Распределение I_L/I_F вдоль плазменного факела для линий Al I 308,22 нм (а), Cd I 228,80 нм (б) и Fe II 259,94 нм (в) в присутствии добавки NaCl

Влияние легкоионизируемой добавки. Добавка легкоионизируемого элемента (ЛИЭ) усиливает I_L в ДДП [13]. Степень влияния ЛИЭ зависит от потенциала ионизации аналита и зоны наблюдения. Так, при введении в плазму ГП и ГП с добавкой 15 % NaCl в обеих зонах наблюдается заметное усиливающее действие натрия для линии Al I 308,22 нм ($E_i = 5,98$ эВ), в то время как для линии Cd I 228,80 нм ($E_i = 8,99$ эВ) влияние натрия в ЗПС значительно меньше, чем в ЗДС (рис. 5, а, б). Для ионных линий в ЗДС сохраняется сравнительно небольшой по сравнению с атомными линиями усиливающий эффект, а в ЗПС можно наблюдать небольшое ослабляющее действие натрия. На рис. 5, в показано распределение I_L/I_F вдоль плазменного факела для линии Fe II 259,94 нм.

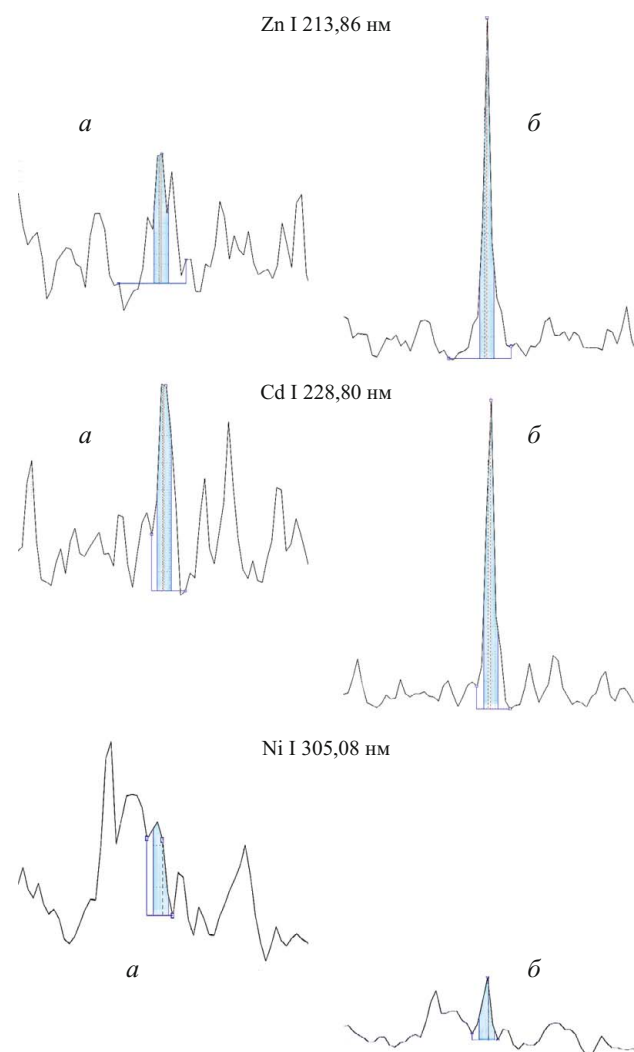


Рис. 6. Линии Zn I 213,86 нм ($C = 0,5$ мкг/г), Cd I 228,80 нм ($C = 0,2$ мкг/г) и Ni I 305,08 нм ($C = 0,1$ мкг/г), зарегистрированные в ЗПС (а) и ЗДС (б)

Таким образом, усиливающее влияние натрия в ЗДС выражено сильнее, чем в ЗПС, что позволяет получить еще более низкие ПО элементов в этой зоне. Следует отметить, что наряду с усиливающим влиянием на интенсивности аналитических линий добавка натрия способствует подавлению влияния основы пробы на аналитический сигнал элементов [10]. На рис. 6 приведены линии Zn I 213,86 нм, Cd I 228,80 нм и Ni I 305,08 нм, зарегистрированные в ЗПС и ЗДС в оптимально-компромиссных зонах наблюдения при введении в плазму ГП с добавкой 15 % NaCl. Как видно, в ЗПС аналитические сигналы элементов находятся на уровне флуктуаций фона и близки к ПО, поскольку высокая интенсивность фона мешает выделению слабых сигналов аналитов. Высокая электронная плотность в ЗПС, расположенной в основном потоке плазмы, способствует не только эффективному возбуждению атомов, но и создает высокий уровень фона, обусловленный тормозным излучением и процессами рекомбинации. В ЗДС сигналы элементов значительно превышают фоновый уровень.

Значения I_{λ}/I_{ϕ} , полученные в обеих аналитических зонах при введении различных навесок пробы

Аналитическая линия, нм	ЗДС		ЗПС	
	20 мг	200 мг	20 мг	200 мг
Ag I 328,07	5,0	6,7	0,87	1,7
Al I 308,21	0,71	0,97	0,33	0,53
Be 234,86	13	23	2,3	5,4
Cd I 228,80	3,2	4,7	0,77	1,1
Co I 345,35	0,49	0,63	0,52	0,53
Cr II 283,56	0,87	0,94	0,42	0,67
Mn I 280,11	1,1	2,0	0,33	0,66
Mn II 260,57	2,1	2,9	0,43	0,95

Все приведенные выше зависимости получены при введении в плазму 20 мг ГП с добавленными примесями. Согласно литературным данным в ЗПС обычно работают с большими навесками пробы (100 – 300 мг). Это обеспечивает лучшую представительность пробы, однако не позволяет существенно снизить ПО элементов. В таблице приведены значения I_{λ}/I_{ϕ} для ряда элементов, полученные в обеих зонах при введении в плазму 20 и 200 мг ГП. Как видно, увеличение навески пробы в 10 раз позволяет повысить значения I_{λ}/I_{ϕ} не более чем в 1,5 – 2 раза.

Эффективность испарения проб зависит от химического состава, структуры вещества и размера частиц пробы [14]. Одной из проблем, возникающих при атомно-эмиссионном анализе порошковых проб с использованием ДДП, является их неполное испарение, приводящее к систематическому занижению результатов анализа. По приблизительным оценкам время пребывания пробы в ЗДС не превышает нескольких мс. Для многих термостойких и тугоплавких материалов этого времени недостаточно для плавления и испарения пробы. При регистрации спектров в ЗПС время пребывания пробы в «горячей» зоне значительно больше, поскольку она проходит через ЗДС, высокотемпературную область слияния струй и частично ЗПС, что обеспечивает более эффективное испарение пробы. Для сравнения эффективности испарения в исследуемых зонах использовали порошки карбида кремния со средним размером частиц 1, 3, 7,5, 17, 22 и 36 мкм. Благодаря высокой твердости, близкой к твердости алмаза, SiC используют в качестве абразивного материала, а высокая термическая устойчивость делает его пригодным для создания подшипников и частей оборудования высокотемпературных печей. За испарением SiC следили по интенсивности слабой линии Si I 212,30 нм. Поскольку кремний является основным компонентом пробы, порошки разбавляли ГП в 100 раз, чтобы исключить возможность самопоглощения. Зависимость интенсивности линии Si I 212,30 нм от размера частиц приведена на рис. 7. Видно, что поведение линии кремния в исследуемых зонах различно. В ЗДС происходит рост интенсивности линии кремния с уменьшением размера частиц, что свидетельствует об улучшении эффективности испаре-

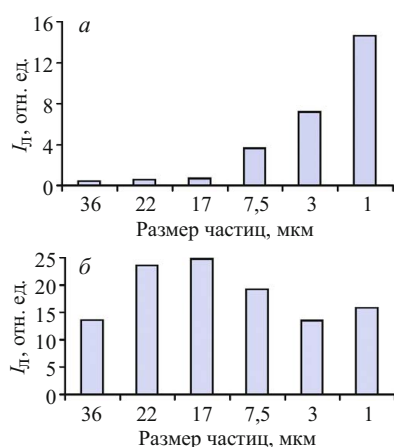


Рис. 7. Зависимость интенсивности линии Si I 212,30 нм от размера частиц SiC в ЗДС (а) и ЗПС (б)

ния. Как видно из рис. 7, а, даже при размере частиц 3 мкм полного испарения пробы в этой зоне еще не происходит. В ЗПС максимум интенсивности наблюдается уже при размере частиц 17 мкм, а при его дальнейшем уменьшении происходит небольшой спад интенсивности (см. рис. 7, б). Можно предположить, что введение легких частиц в ЗПС затруднено из-за сопротивления плотных плазменных струй, отталкивающих их, и что эффективность ввода частиц в плазму зависит не только от расходов рабочих газов, но и массы частиц пробы. Этот вопрос требует дополнительного изучения.

Из полученных данных видно, что в ЗПС эффективность испарения проб существенно выше, а влияние размера частиц на полноту испарения гораздо меньше, чем в ЗДС.

Существенным недостатком ЗПС является высокий уровень фона, обусловленный высокой электронной плотностью, как было упомянуто выше, и спектральными наложениями компонентов основы пробы. Установлено, что при полном испарении пробы интенсивность линий компонентов основы значительно выше в ЗПС, поскольку из-за большего объема этой зоны процессы самопоглощения в ней выражены слабее, что ведет к более сильным спектральным помехам. На рис. 8 показана линия Ni I 341,48 нм, зарегистрированная в ЗДС и ЗПС при размере частиц SiC 1 и 17 мкм соответственно. Как видно, измерение сигнала никеля в ЗПС затруднено из-за сложного спектрального фона, в то время как в ЗДС наблюдается свободный от наложений пик.

В связи с вышесказанным можно сделать следующие выводы. При анализе термостойких материалов использование ЗПС обеспечивает более эффективное испарение пробы, однако определение низких концентраций элементов проблематично из-за высокой интенсивности спектрального фона. Для получения более низких ПО элементов в таких пробах использование ЗДС предпочтительнее, однако при этом возрастают требования к дисперсности пробы. Получение

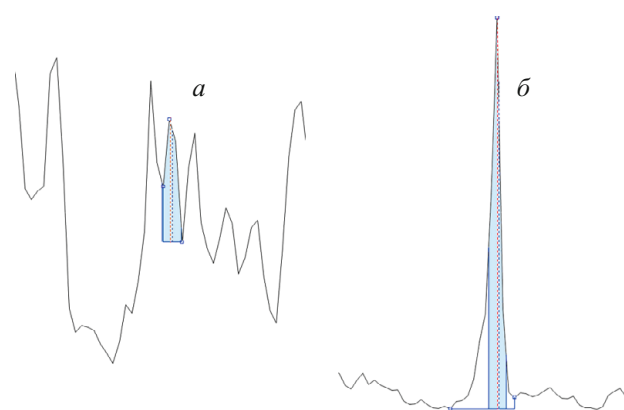


Рис. 8. Линия Ni I 341,48 нм, зарегистрированная в ЗПС (а) и ЗДС (б)

мелкодисперсной пробы твердых материалов является непростой технической задачей и часто сопровождается нежелательным загрязнением пробы материалом ступки или мельницы. В этих случаях можно провести предварительную химическую обработку пробы (не растворение), чтобы разрушить структуру исследуемого материала. Выбор способа обработки зависит от химической природы анализируемого материала. Отметим, что несмотря на ограничения, связанные с полнотой испарения пробы, ЗДС применима для анализа широкого круга объектов разной природы со средним размером частиц 5 – 50 мкм.

Таким образом, выбор зоны наблюдения спектров в ДДП зависит от конкретной аналитической задачи: природы анализируемого материала и концентрации определяемых элементов. Зона до слияния плазменных струй обеспечивает более низкие пределы обнаружения элементов, но имеет жесткие требования к крупности частиц при анализе термостойких материалов, зона после слияния струй — более эффективное испарение проб, но пределы обнаружения элементов хуже, чем в зоне до слияния струй из-за высокого уровня фона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энгельшт В. С., Урманбетов К. У., Жеенбаев Ж. Ж. Двухструйный плазматрон для спектрального анализа / Заводская лаборатория. 1976. Т. 42. № 2. С. 174 – 176.
2. Черевко А. С., Юделевич И. Г., Попова В. П. Вертикальные пространственные профили излучения атомов и ионов в аргоновой плазменной струе дугового двухструйного плазматрона / Известия СО АН СССР. Сер. хим. 1988. № 2. С. 59 – 63.
3. 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.
4. 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.
5. 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.

6. **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.
7. **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.
8. **Заксас Н. П., Комиссарова Л. Н., Шелпакова И. Р.** Анализ индия и его оксида с использованием двухструйного дугового плазмотрона / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 89 – 92.
9. **Заксас Н. П.** Прямой атомно-эмиссионный анализ оксидов висмута, германия и кристаллов ортогерманата висмута с использованием двухструйной дуговой плазмы / *Неорганические материалы.* 2014. Т. 50. № 5. С. 529 – 534.
10. **Заксас Н. П., Шелпакова И. Р., Герасимов В. А.** Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазмотроне / *Журн. аналит. химии.* 2004. Т. 59. № 3. С. 254 – 260.
11. **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.
12. **Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гарагин В. Г.** Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
13. **Черевко А. С., Юделевич И. Г., Попова В. П., Тагильцев А. П.** Атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков с использованием дугового двухструйного плазмотрона / *Журн. аналит. химии.* 1988. Т. 43. № 3. С. 426 – 434.
14. **Черевко А. С.** Механизм испарения частиц порошкового анализируемого материала в разряде дугового аргонового двухструйного плазмотрона / *Журн. аналит. химии.* 2011. Т. 66. № 7. С. 722 – 731.